

## ROOM TEMPERATURE SETTING COMPOSITION

**Publication number:** JP2001072854

**Publication date:** 2001-03-21

**Inventor:** TSURUOKA KAORU; WATABE TAKASHI

**Applicant:** ASAHI GLASS CO LTD

**Classification:**

- **international:** C09K3/10; C08G65/32; C08G65/321; C08L71/00;  
C09K3/10; C09K3/10; C08G65/00; C08L71/00;  
C09K3/10; (IPC1-7): C09K3/10; C08L71/00;  
C08G65/321

- **European:**

**Application number:** JP19990247670 19990901

**Priority number(s):** JP19990247670 19990901

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP2001072854

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a room temperature setting composition having a low viscosity, excellent in handleability, adhesiveness and physical properties of hardened bodies, and enabling the cure rate to be adjusted in a wide range by making the composition include two kinds of specific polyoxyalkylene polymers and a polymer obtained from a specific monomer as essential ingredients.

**SOLUTION:** This composition comprises (A) a polyoxyalkylene polymer having at least one hydrolyzable silicon group of the formula SiX<sub>2</sub>R<sub>1</sub> [R<sub>1</sub> is a 1-20C (substituted)monovalent organic group; X is OH or the like], (B) a polyoxyalkylene polymer having at least one hydrolyzable silicon group of the formula SiX<sub>3</sub> which can be obtained by introducing an unsaturated group into the end of a polyoxyalkylene polymer having at least one OH and then reacting with the mercapto group of a silicon compound of the formula HS-R<sub>2</sub>-SiX<sub>3</sub> (R<sub>2</sub> is a 1-17C divalent hydrocarbon) and (C) a polymer obtained from a polymerizable unsaturated group-containing monomer [e.g. a monomer of the formula CRR<sub>5</sub>=CR<sub>3</sub>R<sub>4</sub> (R and R<sub>3</sub> to R<sub>5</sub> are each H, a halogen or a monovalent organic group) or the like].

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-72854

(P2001-72854A)

(43)公開日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 8 L 71/00  
C 0 8 G 65/321  
// C 0 9 K 3/10

識別記号

F I  
C 0 8 L 71/00  
C 0 9 K 3/10  
C 0 8 G 65/32

テマコト<sup>\*</sup>(参考)  
Z 4 H 0 1 7  
G 4 J 0 0 2  
Z 4 J 0 0 5

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 24 頁)

(21)出願番号 特願平11-247670  
(22)出願日 平成11年9月1日(1999.9.1.)

(71)出願人 000000044  
旭硝子株式会社  
東京都千代田区有楽町一丁目12番1号  
(72)発明者 鶴岡 薫  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社内  
(72)発明者 渡部 崇  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社内  
(74)代理人 100077517  
弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 室温硬化性組成物

(57)【要約】

【課題】 工業的に容易に取り扱い可能なシラン化合物を原料として得られる加水分解性ケイ素基を有する重合体を用い、低粘度で取り扱い性に優れ、かつ、接着性及び機械強度や耐候性等の硬化後の硬化体物性に優れ、その上、硬化速度が広い範囲で調整可能な硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 2つの加水分解性基がケイ素に結合した加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(A)、及び、水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に不飽和基を導入した後、3つの加水分解性基がケイ素に結合した加水分解性ケイ素基とメルカブト基を有する化合物を反応させることにより得られる加水分解性ケイ素基を有するポリアルキレン重合体(B)、及び、重合性不飽和基含有单量体(E)を重合して得られる重合体(C)を必須成分とする室温硬化性組成物(D)を用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(A)、及び、水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に不飽和基を導入した後、該不飽和基と式(3)で表されるケイ素化合物のメルカブト基を反応させることにより得られる、下記式(2)で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(B)、及び、重合性不飽和基含有单量体(E)を重合して得られる重合体(C)を含む室温硬化性組成物(D)。

-S<sub>i</sub>X<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> . . . (1)

(式(1)中、R<sup>1</sup>は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、ただし、2個のXは同じでも異なってもよい。)

-S<sub>i</sub>X<sub>3</sub>, . . . (2)

(式(2)中、Xは前記と同じ。3個のXは同じでも異なってもよい。)

HS-R<sup>2</sup>-S<sub>i</sub>X<sub>3</sub>, . . . (3)

(式(3)中、Xは前記と同じ。3個のXは同じでも異なってもよい。R<sup>2</sup>は炭素数1~17の2価炭化水素基。)

【請求項2】 前記重合体(C)が、前記ポリオキシアルキレン重合体(A)及び/又は前記ポリオキシアルキレン重合体(B)中で重合性不飽和基含有单量体(E)を重合して得られる重合体(C)である、請求項1記載の室温硬化性組成物(D)。

【請求項3】 前記重合体(C)が、前記ポリオキシアルキレン重合体(A)及び/又は前記ポリオキシアルキレン重合体(B)の前駆体(F)中で重合性不飽和基含有单量体(E)を重合して得られる重合体(C)である、請求項1記載の室温硬化性組成物(D)。

【請求項4】 溶剤及び/又は希釈剤中において、重合性不飽和基含有单量体(E)を重合することによって重合体(C)を得、次いで前記ポリオキシアルキレン重合体(A)及び/又は前記ポリオキシアルキレン重合体(B)と混合した後、溶剤及び/又は希釈剤の一部又は全部を除去して得られる請求項1~3記載の室温硬化性組成物(D)。

【請求項5】 前記ポリオキシアルキレン重合体(A)及び/又は前記ポリオキシアルキレン重合体(B)の分子量が8000~50000である、請求項1~4記載の室温硬化性組成物(D)。

【請求項6】 前記ポリオキシアルキレン重合体(A)及び/又は前記ポリオキシアルキレン重合体(B)の分子量分布M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>が1.7以下である、請求項1~5記載の室温硬化性組成物(D)。

【請求項7】 前記ポリオキシアルキレン重合体(A)及び/又は前記ポリオキシアルキレン重合体(B)が、開始剤の存在下、複合金属シアン化物錯体を触媒として環状エーテルを重合させて得られるポリオキシアルキ

ン重合体の誘導体である、請求項1~6記載の室温硬化性組成物(D)。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、湿分存在下で硬化する室温硬化性組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 末端に加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体は、硬化物がゴム弾性を有するという特徴を生かし、シーラントや接着剤等、被覆組成物・密封組成物などの用途に用いられている。しかしながら、このようなポリオキシアルキレン重合体は、接着性及び機械強度や耐候性あるいは硬化性などにおいて、不十分な点も有していた。

【0003】 これらの問題点を解決するために、例えば、特開昭59-78223号公報や特開昭59-122541号公報、特開平60-31556号公報、特開平1-131271号公報では、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体と反応性ケイ素基を有するアクリル酸アルキルエステルまたは/およびメタクリル酸アルキルエステルなどの重合性单量体を重合してなる重合体を混合することによって耐候性を向上させる方法が開示されている。また、特開平6-172631号公報では反応性ケイ素基を有する分子量分布の狭いポリオキシアルキレン重合体と反応性ケイ素基を有するアクリル酸アルキルエステルまたは/およびメタクリル酸アルキルエステルなどの重合性单量体を重合してなる重合体を混合する方法が開示されており、先に挙げた方法に比べて、低粘度の組成物が得られ、また硬化性も改善することが示されている。

【0004】 また、本出願人による特開平5-194677号公報および特開平7-62219号公報では、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体の存在下に、グリシル基含有单量体を必須成分とするビニル系单量体を重合して得られる重合体が開示されており、接着性及び機械強度を改善することが示されている。

【0005】 しかしながら、これらの公知の方法において使用される反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体の反応性ケイ素基は、実質的にはメチルジメトキシシリル基のみであり、接着性及び機械強度や耐候性等の硬化後の効果物性については改善することができるものの、より速硬化性が望まれる用途に使用するには、硬化性が不十分な場合があった。

【0006】 これらの問題を同時に解決する方法として、特開平10-251552号公報では、分子末端がトリアルコキシシリル基であるポリオキシアルキレン重合体と分子末端がアルキルジアルコキシ基であるポリオキシアルキレン重合体及びポリアルコキシシリル基を有するアクリル酸アルキルエステルまたは/およびメタ

クリル酸アルキルエステルなどの重合性单量体を重合してなる重合体からなる組成物が開示されている。この方法においては本質的にポリオキシプロピレンポリオールとイソシアネート置換型トリアルコキシシラン化合物とのウレタン化反応により得られた重合体を用いる。この方法におけるポリオキシプロピレンポリオールとイソシアネート基との反応性は低く、有意な反応速度を得るために、反応促進のため、ウレタン化反応で良く知られている各種の金属塩などの反応促進剤の使用が望ましいが、その場合、反応系内に残存する微量の水分により、アルコキシシリル基が加水分解及び架橋反応を起こして重合体が高粘度となる場合が多々あった。また、ウレタン結合自身に起因しても高粘度となることから、作業性に問題を有していた。

【0007】そして、本出願人による特願平10-981803明細書では、加水分解性ケイ素基を有する分子量が8000~50000のポリオキシアルキレン重合体であって、加水分解性ケイ素基としてケイ素原子1つ当たり3つの加水分解性基を必須とし、重合性单量体を重合して得られる重合体を含有する組成物が出願されている。

【0008】この方法において、ケイ素原子1つ当たり3つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体として、原料ポリオキシアルキレン重合体の末端に不飽和基を導入した重合体に対し、ヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを反応させることにより得られた重合体を用いているが、ここに用いられているヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランは、シラン(SiH<sub>4</sub>)への不均化により、安全上の問題から、移送、保管等、取り扱い技術上大きな困難を有していた。

【0009】また、この方法においては、加水分解性ケイ素基の加水分解及び架橋反応が速やかに進行することによって、樹脂の硬化速度が速くなる反面、使用可能時間、いわゆるオープンタイムが短すぎ、使いにくいという欠点を有していた。硬化速度の調整は、一般的には硬化反応の触媒作用を有する各種金属カルボン酸塩や、塩基性及び酸性化合物などの種類や量の選択によってある程度可能であることは知られているが、末端の反応性に影響を受けない程自由に調整することは不可能であった。また、工業的にも様々な硬化速度へ対応可能であることが求められており、硬化性について自由に制御可能な技術が求められていた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上記問題に鑑み、本発明の目的は、工業的に容易に取り扱い可能なシラン化合物を原料として得られる加水分解性ケイ素基を有する重合体を用い、低粘度で取り扱い性に優れ、かつ、接着性及び機械強度、耐候性等の硬化後の硬化体物性に優れ、その上、硬化速度が広い範囲で調整可能な硬化性組成物

を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(A)、及び、水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に不飽和基を導入した後、該不飽和基と式(3)で表されるケイ素化合物のメルカブト基を反応させることにより得られる、下記式(2)で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(B)、及び、重合性不飽和基含有单量体(E)を重合して得られる重合体(C)を必須成分とする室温硬化性組成物(D)を提供するものである。

【0012】-SiX<sub>2</sub>R<sup>1</sup>···(1)

(式(1)中、R<sup>1</sup>は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、ただし、2個のXは同じでも異なってもよい。)

-SiX<sub>2</sub>···(2)

(式(2)中、Xは前記に同じ。3個のXは同じでも異なってもよい。)

HS-R<sup>2</sup>-SiX<sub>2</sub>···(3)

(式(3)中、Xは前記に同じ。3個のXは同じでも異なってもよい。R<sup>2</sup>は炭素数1~17の2価炭化水素基。)

【0013】

【発明の実施の形態】(ポリオキシアルキレン重合体)本発明において使用される上記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(A)及び上記式(2)で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(B)は、以下に述べるように、官能基を有するポリオキシアルキレン重合体を原料とし、その末端の一部又は全部に有機基を介して加水分解性シリル基を導入して製造されることが好ましく、例えば、特開平3-47825号公報、特開平3-72527号公報、特開平3-79627号公報に記載されているものが挙げられる。

(原料ポリオキシアルキレン重合体)ポリオキシアルキレン重合体(A)及び(B)の原料ポリオキシアルキレン重合体としては、触媒の存在下かつ開始剤の存在下、環状エーテル等を反応させて製造される水酸基末端のものが好ましい。開始剤としては1つ以上の水酸基を有するヒドロキシ化合物等が使用できる。環状エーテルとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ヘキシレンオキシド、テトラヒドロフラン等が挙げられる。触媒としては、カリウム系化合物やセシウム系化合物等のアルカリ金属触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、金属ポルフィリン触媒などが挙げられる。

【0014】本発明においては、原料ポリオキシアルキレン重合体として分子量8000~50000の高分子量のポリオキシアルキレン重合体を使用することが好ま

しい。したがってアルカリ触媒などを用いて製造した比較的低分子量のポリオキシアルキレン重合体に塩化メチレンなどの多ハロゲン化合物を反応させることにより多量化して得られるポリオキシアルキレン重合体や複合金属シアン化物錯体触媒を用いて製造したポリオキシアルキレン重合体を使用することが好ましい。

【0015】また、特に重量平均分子量( $M_w$ )および数平均分子量( $M_n$ )の比 $M_w/M_n$ が1.7以下のポリオキシアルキレン重合体を使用することが好ましく、 $M_w/M_n$ は1.6以下であることがさらに好ましく、 $M_w/M_n$ は1.5以下であることが特に好ましい。ポリオキシアルキレン重合体(A)及び(B)はこのようなポリオキシアルキレン重合体を原料としてさらに末端基を変性して加水分解性ケイ素基とすることによって得られる。

【0016】原料ポリオキシアルキレン重合体の粘度をある一定のレベルに調整しようとした場合、 $M_w/M_n$ の小さいものほど、低分子量の重合体の含有量が少なくなる。これにより、これを原料として得られる加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体は、 $M_w/M_n$ の大きいものを原料とした場合に比べ、硬化時の深部硬化性が良くなるなど硬化特性に優れ、また、硬化して得られた硬化体は、弾性率が同じものでも硬化物の伸びが大きく高強度となる。

【0017】また、同じ数平均分子量( $M_n$ )で異なる $M_w/M_n$ の原料ポリオキシアルキレン重合体で比較した場合、 $M_w/M_n$ が小さいものほど、重合体の粘度が低くなり作業性に優れるという特徴を有する。このような $M_w/M_n$ が小さい原料ポリオキシアルキレン重合体を得る点では複合金属シアン化物錯体を触媒として開始剤の存在下、環状エーテルを重合させて得られるものが特に好ましい。

【0018】複合金属シアン化物錯体としては亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が好ましく、なかでもエーテルおよび/またはアルコール錯体が好ましい。その組成は本質的に特公昭46-27250に記載されているものが使用でき、具体的には、そのエーテルとしてはエチレングリコールジメチルエーテル(グラウム)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグラウム)等が好ましく、錯体の製造時の取り扱いの点からグラウムが特に好ましい。また、そのアルコールとしてはt-ブタノールが好ましい。

【0019】原料ポリオキシアルキレン重合体の官能基数は2以上が好ましい。硬化物特性として柔軟性を大きくしたい場合には原料ポリオキシアルキレン重合体の官能基数は2または3が特に好ましい。良好な接着性や硬化性を得る場合には原料ポリオキシアルキレン重合体の官能基数は3~8が特に好ましい。原料ポリオキシアルキレン重合体としては、具体的にはポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリ

オキシヘキシレン、ポリオキシテトラメチレンおよび2種以上の環状エーテルの共重合物が挙げられる。

【0020】特に好ましい原料ポリオキシアルキレン重合体は2~6価のポリオキシプロピレンポリオールであり、特にポリオキシプロピレンジオールとポリオキシプロピレントリオールである。また、下記(イ)や(ニ)の方法に用いる場合、アリル末端ポリオキシプロピレンモノオールなどの不飽和基末端のポリオキシアルキレン重合体も使用できる。

10 (ポリオキシアルキレン重合体(A))ポリオキシアルキレン重合体(A)は、分子鎖の末端または側鎖に下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する。

【0021】-SiX<sub>2</sub>R<sup>1</sup>···(1)

(式(1)中、R<sup>1</sup>は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、ただし、2個のXは同じでも異なってもよい。)式(1)中R<sup>1</sup>は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基であり、好ましくは炭素数8以下のアルキル基、フェニル基またはフルオロアルキル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等である。R<sup>1</sup>が複数個存在するときはそれらのR<sup>1</sup>は同じでも異なってもよい。

【0022】Xにおける加水分解性基としては、たとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルケニルオキシ基、カルバモイル基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基などが挙げられる。これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、4以下が特に好ましい。好ましいXとしては炭素数4以下のアルコキシ基やアルケニルオキシ基、特にメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基またはプロペニルオキシ基が例示できる。

30 【0023】すなわち、下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基としては、炭素数4以下のアルコキシ基を有するアルキルジアルコキシリル基を有する構造であることが特に好ましい。ジメトキシメチルシリル基が最も好ましい。式(1)で表される加水分解性ケイ素基は、通常有機基を介して、原料ポリオキシアルキレン重合体に導入される。すなわち、ポリオキシアルキレン重合体(A)は式(4)で表される基を有することが好ましい。

【0024】-R°-SiX<sub>2</sub>R<sup>1</sup>···(4)

(式(4)中、R°は2価の有機基、R<sup>1</sup>、Xは上記に同じ。)原料ポリオキシアルキレン重合体へ加水分解性ケイ素基を導入する方法は特には限定されないが、たとえば以下の(イ)~(ニ)の方法で導入できる。

(イ)水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に、不飽和基を導入した後、式(5)で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法。

【0025】 $\text{HSiX}_2 \text{R}^1 \dots$  (5)

(式(5)中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{X}$ は前記に同じ。)

不飽和基を導入する方法としては、不飽和基および官能基を有する化合物を、水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合またはカーボネート結合などにより結合させる方法が挙げられる。ここでいう不飽和基としては、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{R}'$ -( $\text{R}'$ は炭素数1~18の2価の炭化水素基)が好ましい。 $\text{R}'$ は炭素数1~5の炭化水素基であることが好ましい。不飽和基としてはアリル基が特に好ましい。また不飽和基および官能基を有する化合物としてはアリルクロリドが特に好ましく、これを用いることにより、水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の水酸基をアリルオキシ基とすることができる。アルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどの不飽和基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより原料ポリオキシアルキレン重合体の側鎖に不飽和基を導入する方法も使用できる。

【0026】また、ヒドロシリル化合物を反応させる際には、白金系触媒、ロジウム系触媒、コバルト系触媒、パラジウム系触媒、ニッケル系触媒などの触媒を使用できる。塩化白金酸、白金金属、塩化白金、白金オレフィン錯体などの白金系触媒が好ましい。また、ヒドロシリル化合物を反応させる反応は、30~150°C、好ましくは60~120°Cの温度で数時間行うことが好ましい。

【0027】(ロ) 水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に式(6)で表される化合物を反応させる方法。

$\text{R}^1 - \text{SiX}_2 - \text{R}^2 \text{NCO} \dots$  (6)

(式(6)中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{X}$ は前記に同じ。 $\text{R}^2$ は炭素数1~17の2価炭化水素基。)上記反応の際には、公知のウレタン化触媒を用いてもよい。また上記反応は20~200°C、好ましくは50~150°Cの温度で数時間行うことが好ましい。

【0028】(ハ) 水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に式(7)で表されるケイ素化合物のW基を反応させる方法。

$\text{R}^1 - \text{SiX}_2 - \text{R}^2 \text{W} \dots$  (7)

(式(7)中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{X}$ は前記に同じ。Wは水酸基、カルボキシル基、メルカブト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれる活性水素含有基。)

(ニ) 水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に不飽和基を導入した後、その不飽和基と、Wがメルカブト基である式(7)で表されるケイ素化合物のメルカブト基を反応させる方法。

【0029】不飽和基を導入する方法及び不飽和基は、

(イ)において説明したものと同様である。Wがメルカブト基である式(7)で表されるケイ素化合物としては、3-メルカブトプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

【0030】上記反応の際には、ラジカル発生剤などの重合開始剤を用いてもよく、場合によっては重合開始剤を用いることなく放射線や熱によって反応させてもよい。重合開始剤としては、たとえばバーオキシド系、アゾ系、またはレドックス系の重合開始剤や金属化合物触媒などが挙げられる。重合開始剤としては具体的には、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-(2メチルブチロニトリル)、ベンゾイルペルオキシド、t-ブチルペルオキシド、アセチルペルオキシド、ジイソブロピルペルオキシジカーボネートなどが挙げられる。また上記反応は20~200°C、好ましくは50~150°Cで数時間~数十時間行うことが好ましい。

(ポリオキシアルキレン重合体(B))ポリオキシアルキレン重合体(B)は、分子鎖の末端または側鎖に下記式(2)で表される加水分解性ケイ素基を有する。

【0031】 $-\text{SiX}_3 \dots$  (2)

(式(2)中、 $\text{X}$ は前記に同じ。3個の $\text{X}$ は同じでも異なってもよい。)

式(2)中の $\text{X}$ における加水分解性基としては、前記に同じく、たとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルケニルオキシ基、カルバモイル基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基などが挙げられる。

【0032】これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、4以下が特に好ましい。好ましいXとしては炭素数4以下のアルコキシ基やアルケニルオキシ基、特にメトキシ基、エトキシ基、ブロボキシ基またはプロペニルオキシ基が例示できる。すなわち、下記式(2)で表される加水分解性ケイ素基としては、炭素数4以下のアルコキシ基を有するトリアルコキシシリル基を有する構造であることが特に好ましい。トリメトキシシリル基が最も好ましい。

【0033】トリアルコキシシリル基を有する重合体は非常に反応性が高く、特に初期の硬化速度が非常に速

40 い。通常、加水分解反応においては、水との反応によりシラノール基を発生し( $-\text{SiX}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow -\text{SiOH} + \text{HX}$ で表されるシラノール基発生反応)、さらに生じたシラノール基どうしが縮合、またはシラノール基と加水分解性ケイ素基を縮合してシロキサン結合を生じる反応(縮合反応)によって進むと考えられている。いったんシラノール基が発生した後は、縮合反応は順調に進むと考えられる。トリアルコキシシリル基は、アルキルジアルコキシシリル基またはジアルキルアルコキシシリル基と比較して、シラノール基発生反応の初期における反応速度がきわめて速い。したがって、本発明の硬化性組

成物は、短時間で充分な強度特性を発現し、特に接着性発現に至るまでの時間が短いという効果を有すると考えられる。

【0034】またトリアルコキシシリル基のうち、炭素数が小さいアルコキシ基を有するトリアルコキシシリル基の方が、炭素数の大きいアルコキシ基を有するトリアルコキシシリル基よりもシラノール基発生反応の初期における反応速度が速いため好ましく、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基がより好ましく、トリメトキシシリル基がシラノール基発生反応の初期における反応速度がきわめて速いため最も好ましい。

【0035】重合体(B)は重合体(A)と同様に、式(2)で表される加水分解性ケイ素基が、有機基を介して、原料ポリオキシアルキレン重合体に導入されが好ましい。すなわちポリオキシアルキレン重合体(B)は式(8)で表される基を有することが好ましい。



(式(8)中、Xは前記に同じ。3個のXは同じでも異なってもよい。Yは1~17の2価炭化水素基。R<sup>2</sup>は炭素数1~17の2価炭化水素基。)Yとしては炭素数1~5の炭化水素基が好ましく、トリメチレン基が特に好ましい。R<sup>2</sup>としては炭素数1~5の炭化水素基が好ましく、トリメチレン基が特に好ましい。

【0036】ポリオキシアルキレン重合体(B)は、水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に不飽和基を導入した後、該不飽和基と式(3)で表されるケイ素化合物のメルカブト基を反応させることにより得られる。



(式(3)中、Xは前記に同じ。3個のXは同じでも異なってもよい。R<sup>2</sup>は炭素数1~17の2価炭化水素基。)

導入法の詳細については、前記ポリオキシアルキレン重合体(A)の加水分解性ケイ素基を導入する方法(ニ)において説明したのと同様である。不飽和基としては前述のとおりCH<sub>2</sub>=CH-R'- (R'は前記に同じ)が好ましい。

【0037】式(3)で表されるケイ素化合物としては、3-メルカブトプロビルトリメトキシシラン、3-メルカブトプロビルトリエトキシシランなどが挙げられる。上記方法にて得られるポリオキシアルキレン重合体は、硬化速度の大きいという特性を有し、かつ低粘度で作業性に優れるという特徴を有する。また、原料の入手も容易で、工業的にも有用である。

【0038】本発明におけるポリオキシアルキレン重合体(A)及び(B)の分子量は、その使用される用途に応じて適当な値を選択できるが、6000~50000であることが好ましい。柔軟性が重視されるシーラントなどの用途には、分子量8000~50000の重合体

が好ましい。分子量は、10000~25000であることが特に好ましく、12000~20000であることが最も好ましい。

【0039】他方、高い弾性率が要求される接着剤などの用途には、架橋基末端数を多くするために前記用途に比べて小さめの分子量であることが好ましい。また、接着剤用途においては、可塑剤を使用しない無可塑配合も多く用いられるため、一般的に低粘度であることが好ましいことからも、小さめの分子量であることが好ましい。

10 重合体は分子量6000~30000の重合体が好ましい。6000より低い場合は硬化物が脆いものとなり30000を超える場合は高粘度のため作業性が著しく悪くなる。分子量は6000~20000であることが特に好ましい。

【0040】以上は分子量の観点から述べたが、実際に各用途においてこれらの重合体が使用される場合は、各用途に応じて使用上好ましい重合体粘度が存在し、実質的にはこの重合体粘度の観点から重合体の分子量が決定されることが多い。重合体の粘度は、あまり高粘度過ぎると取り扱いに困難をきたし、また、低粘度のものは一般に硬化物の引張強度及び破断時の伸びなどの特性が低下する。具体的には、シーラントなどの用途においては、常温で60ポイズ~400ポイズであることが好ましく、また、接着剤などの用途においては、常温で250ポイズ以下であることが好ましい。

(重合性不飽和基含有単量体(E)を重合して得られる重合体(C))本発明の室温硬化性組成物(D)は、重合性不飽和基含有単量体(E)を重合して得られる重合体(C)を含有する。

20 30 【0041】重合体(C)を含有することにより、機械強度の向上や基材との接着性の向上、また耐候性の向上など、硬化後の硬化体に様々な特徴を付与することが出来る。また、重合体(C)を含有しない場合と比較して、硬化初期の基材との接着強度が向上する特徴が認められる。

(重合性不飽和基含有単量体(E))重合性不飽和基含有単量体(E)の代表的なものとしては、たとえば下記式(9)で示される化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

40 40 【0042】 $CRR^3 = CR^3 R^1 \cdots \quad (9)$

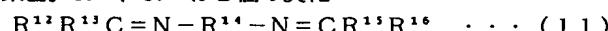
(式中、R、R<sup>3</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または1価の有機基である。)R、R<sup>3</sup>における有機基としては炭素数1~10の1価の置換または非置換の炭化水素基であることが好ましい。R、R<sup>3</sup>はそれぞれ水素原子であることがより好ましい。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>における有機基は炭素数1~10の1価の置換または非置換の炭化水素基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、シアノ基含有基、アルケニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、ビリジル基、グリシジルオキシ基またはグリ

シジルオキシカルボニル基であることが好ましい。R<sup>3</sup>は水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～10の1価の置換または非置換の炭化水素基であることが特に好ましい。

【0043】重合性不飽和基含有单量体(E)の一部または全部に、重合性不飽和基及びグリシジル基を併有する单量体(G)を使用した場合、優れた接着性及び機械強度を有する硬化体を得られることから好ましい。具体的には、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、メタリルグリシジルエーテル等の不飽和グリシジルエーテル類、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、クロトン酸グリシジル、桂皮酸グリシジル、ビニル安息香酸グリシジル等の不飽和モノカルボン酸のグリシジルエステル類、不飽和ジカルボン酸のモノアルキルモノグリシジルエステル類もしくは字グリシジルエステル類等が好ましい。これらのうち、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、メタリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グ\*



(式中、R<sup>6</sup>、R'、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>は水素原子、ハロゲン原子または1価の炭化水素基。R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>は2価の炭化水素基または1価の炭化水素基。R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>は2価の炭化水素基。)



(式中、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>は水素原子、ハロゲン原子または1価の炭化水素基。R<sup>14</sup>は2価の炭化水素基。)

また、上記式(10)で示されるケチミン類のアミノ基をスチレンオキシド、ブチルグリシジルエーテル、 $\gamma$ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有化合物や、フェニルイソシアネート等のモノイソシアネート化合物と反応させた化合物も使用できる。

【0046】また、本発明において、单量体(E)の一部または全部に单量体(G)を使用して得られた重合体(C)を含む硬化性組成物(D)を使用する際に、分子内にエポキシ基と反応しうる官能基あるいはエポキシ基を少なくとも1個及び反応性シリル基を少なくとも1個含有する化合物を併用すると、さらに優れた接着性及び機械強度を有する硬化体を得られることから好ましい。分子内にエポキシ基を少なくとも1個と反応性シリル基を少なくとも1個含有する化合物としては、具体的には、 $\gamma$ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン等を例示できる。また、分子内にエポキシ基と反応しうる官能基を少なくとも1個と反応性シリル基を少なくとも1個含有する化合物としては、具体的には、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(2-

\* リシジルメタクリレートが特に好ましく、グリシジルメタクリレートが最も好ましい。

【0044】单量体(E)の一部または全部に单量体(G)を使用して得られた重合体(C)を含む硬化性組成物(D)を使用する際に、一般にエポキシ樹脂用硬化剤として用いられる化合物を併用すると、特に優れた接着性及び機械強度を有する硬化体を得られることから好ましい。このような化合物としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等の脂肪族ポリアミン類、メタフェニレンジアミン等の芳香族ポリアミン類、2級アミン類、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等の3級アミン類、3級アミン塩類、酸無水物類、ポリアミド樹脂、ポリスルフィド樹脂、三フッ化ホウ素錯化合物類、イミダゾール類、ジシアジアミド類等が挙げられる。

【0045】また、下記式(10)、(11)で示されるようなケチミン類やシラサン類のような化合物も使用できる。

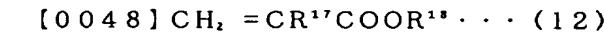


20※水素基。)



アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、1,4-ジ(トリエトキシシリルプロピル)エチレンジアミン等のアミノ基含有シラン類、 $\gamma$ -メルカブトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカブトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカブトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカブトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカブト基含有シラン類、 $\beta$ -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N- $\beta$ -(N-カルボキシメチルアミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシル基含有シラン類等が挙げられる。これらの化合物は、単独でも2種以上を併用しても良い。

【0047】重合性不飽和基含有单量体(E)の一部または全部に、アクリル酸アルキルエステル及び/又はメタクリル酸アルキルエステル单量体から選ばれた少なくとも1種の单量体(H)を使用した場合、優れた耐候性40を有する硬化体を得られることから好ましい。单量体(H)としては、下記式(12)で示される化合物が好ましい。



(式中、R<sup>17</sup>は水素原子またはメチル基、R<sup>18</sup>は水素原子または1価の有機基を示す。)

また、R<sup>17</sup>が、水素原子または炭素数1以上のアルキル基を有するものが好ましく、特に炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル及び/又はメタクリル酸アルキルエステル单量体(I)と炭素数1050以上のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル

および／またはメタクリル酸アルキルエステル単量体 (J) の両方を含有することが好ましい。

【0049】なお、アクリル酸アルキルエステルまたは／およびメタクリル酸アルキルエステルを、(メタ)アクリル酸アルキルエステルと表記する。上記単量体 (I) としては、炭素数1～4のアルキル基を有するものが好ましい。具体的には(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジルなどが挙げられるが、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチルが特に好ましい。上記単量体 (I) は単独で用いても良いし、2種以上を用いても良い。

【0050】上記単量体 (J) としては、炭素数10～30のアルキル基を有するものが好ましく、炭素数10～20のアルキル基を有するものがさらに好ましい。具体的には(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸セチル、(メタ)アクリル酸ステアリルなどが挙げられる。上記単量体 (J) は単独で用いても良いし、2種以上を用いても良い。

【0051】上記単量体 (I) と上記単量体 (J) の割合は、任意に調整しうるが、重量比で95/5～40/60が好ましく、90/10～40/60がさらに好ましい。重合性不飽和基含有単量体 (E) の一部または全部に、重合性不飽和基及び式(1)及び／又は式(2)で表される加水分解性ケイ素基を併有する単量体 (K) を使用した場合、前記ポリオキシアルキレン重合体 (A)、(B) 由来の加水分解性ケイ素基と、一部または全部が前記単量体 (K) である重合性不飽和基含有単量体 (E) を重合して得られる重合体 (C) 由来の加水分解性ケイ素基の間において、硬化時に結合が生じ、著しく優れた機械強度を有する硬化体を得られることから好ましい。

【0052】このような単量体 (K) としては特に下記式(13)で表される化合物が好ましい。

$R^{19}-S_i X_a R^{1}, \dots \dots (13)$

(式(7)中、 $R^{19}$ は重合性不飽和基を有する1価の有機基であり、 $R^1$ 、 $X$ は前記に同じ。 $a$ は2または3である。ただし、 $X$ が複数個存在するときはそれらの $X$ は同じでも異なってもよい。)

上記式(13)で表される化合物としては、式(1)及び／又は式(2)で表される加水分解性ケイ素基を有するビニル単量体、式(1)及び／又は式(2)で表される加水分解性ケイ素基を有するアクリル単量体などが挙げられる。具体的には下記のものが挙げられ、3-アクリロイルオキシプロビルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロビルトリメトキシシランが特に好ましい。

【0053】ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメ

チルジエトキシシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、トリス(2-メトキシエトキシ)ビニルシラン等のビニルシラン類、3-アクリロイルオキシプロビルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロビルメチルジメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロビルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロビルトリエトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロビルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロビルトリエトキシシラン等のアクリロイルオキシシラン類、メタクリロイルオキシシラン類等。

【0054】これらの他にも、たとえばケイ素原子を2～30個有するポリシロキサン化合物であって炭素-炭素2重結合および式(1)及び／又は式(2)で表される加水分解性基と結合したケイ素原子を併有する化合物も使用できる。上記の重合性単量体 (K) は1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0055】重合性単量体 (K) を用いる場合、重合性単量体 (K) は重合性不飽和基含有単量体 (E) 100重量部中、0.01～20重量部用いるのが好ましい。重合性不飽和基含有単量体 (E) のその他の例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレンなどのスチレン系単量体；アクリロニトリル、2,4-ジシアノブテン-1などのシアノ基含有単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル系単量体；ブタジエン、イソブレン、クロロブレンなどのジェン系単量体；およびこれら以外のオレフィン、不飽和エステル類、ハロゲン化オレフィン、ビニルエーテルなどが挙げられる。これらの単量体は1種のみを使用してもよく2種以上を併用してもよい。

【0056】以上のような重合性不飽和基含有単量体 (E) のラジカル重合反応にあたっては、分子量制御等の目的で、連鎖移動剤として知られる化合物を使用できる。連鎖移動剤としては、一般的にラジカル重合反応等で公知の連鎖移動剤が使用でき、特にn-デシルメルカブタン、t-デシルメルカブタン、n-ブチルメルカブタン等のアルキルメルカブタン類や、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー等が好ましい。

【0057】また、連鎖移動剤として、加水分解性シリル基を有する化合物を使用した場合、重合体 (C) に加水分解性シリル基を導入することが出来ることから、さらに好ましい。重合体 (C) に加水分解性シリル基を導入することにより、前記ポリオキシアルキレン重合体 (A)、(B) 由来の加水分解性ケイ素基との間において、硬化時に結合が生じることから、硬化体の強度や耐候性等の硬化物性がより一層向上する。また、重合体 (C) に加水分解性シリル基を導入する方法としては、既に述べた、重合性不飽和基含有単量体 (E) の一部または全部に、重合性不飽和基及び式(1)及び／又は式

(2) で表される加水分解性ケイ素基を併有する単量体 (K) を使用することによっても導入出来るが、加水分解性シリル基を有する化合物を連鎖移動剤として使用した場合には、加水分解性ケイ素基を重合体 (C) の末端に選択的に導入することが出来ることから、硬化後の硬化体の伸び特性に優れるという特徴を有する。

【0058】このような化合物の具体的な例としては、アーメルカブトプロビルトリメトキシシラン、アーメルカブトプロビルメチルジメトキシシラン、アーメルカブトプロビルトリエトキシシラン、アーメルカブトプロビルメチルジエトキシシラン、アーメルカブトプロビルトリメトキシシラン等の加水分解性シリル基を有するメルカブタン化合物等があげられ、アーメルカブトプロビルトリメトキシシランが最も好ましい。また、その他の例としては、 $(CH_3O)_2Si-S-Si(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3O)_2Si-(CH_2)_2-S-S-(CH_2)_2-Si(OCH_3)_2$  等があげられる。

【0059】重合性不飽和基含有単量体 (E) の重合の際には、ラジカル発生剤などの重合開始剤を用いてもよく、場合によっては重合開始剤を用いることなく放射線や熱によって重合させてもよい。重合開始剤、重合温度、重合時間などについては、前記(ニ)で述べたのと同様である。

(室温硬化性組成物 (D)) 本発明の室温硬化性組成物 (D) は、前記式 (1) で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体 (A)、及び、水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に不飽和基を導入した後、不飽和基と前記式 (3) で表されるケイ素化合物のメルカブト基を反応させることにより得られる、前記式 (2) で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体 (B)、及び、重合性不飽和基含有単量体 (E) を重合して得られる重合体 (C) からなり、以下に示す(ホ)～(チ)の方法で製造できる。

【0060】(ホ) ポリオキシアルキレン重合体 (A) 及び/又は (B) と、あらかじめ重合性不飽和基含有単量体 (E) を重合して得られる重合体 (C) を混合する方法。

(ヘ) ポリオキシアルキレン重合体 (A) 及び/又は (B) 中において重合性不飽和基含有単量体 (E) の重合を行った後、必要に応じて次いでポリオキシアルキレン重合体 (A) 及び/又は (B) と混合する方法。

【0061】(ト) ポリオキシアルキレン重合体 (A) 及び/又は (B) の前駆体 (F) 中において重合性不飽和基含有単量体 (E) の重合を行った後、前駆体 (F) をポリオキシアルキレン重合体 (A) 及び/又は (B) に変換し、必要に応じて次いでポリオキシアルキレン重合体 (A) 及び/又は (B) と混合する方法。前駆体 (F) としては、水酸基を有するポリオキシアルキレン

重合体、不飽和基を有するポリオキシアルキレン重合体等が挙げられる。

【0062】変換の方法については、ポリオキシアルキレン重合体 (A) 及び (B) に関する記述の中で加水分解性ケイ素基の導入方法において説明したのと同様の方法を用いることができる。

(チ) 溶剤または希釈剤の存在下で重合性不飽和基含有単量体 (E) の重合を行った後、ポリオキシアルキレン重合体 (A) 及び (B) と混合し、必要に応じて次いで溶剤または希釈剤を留去する方法。

【0063】溶剤は、重合性不飽和基含有単量体 (E) の種類に応じて適宜選択しうる。希釈剤としては不飽和基を有するポリオキシアルキレン重合体が好ましい。重合の際、溶剤または希釈剤中に不飽和基を有するポリオキシアルキレン重合体を存在させることもできる。本発明の室温硬化性組成物 (D) における、ポリオキシアルキレン重合体 (A) 及び (B) 及び重合体 (C) の割合は、用途や必要とする特性などに応じて任意に選択することができる。

【0064】ポリオキシアルキレン重合体 (A) と (B) の割合は任意であるが、重量比で (A) : (B) = 5~95 : 95~5 が好ましく、さらに (A) : (B) = 20~80 : 80~20 が好ましく、(A) : (B) = 30~70 : 70~30 が最も好ましい。すなわち、ポリオキシアルキレン重合体 (A) と (B) の割合を任意に調整することで、硬化性の調整が広い範囲で可能となる。具体的には、ポリオキシアルキレン重合体 (B) の割合を大きくする程硬化性を速くすることが出来、ポリオキシアルキレン重合体 (B) の割合を少なくしていくことで、従来同等の硬化性に近いものまで、任意の硬化性を有する組成物を得ることが出来る。ポリオキシアルキレン重合体 (B) の割合の大きいものを接着剤やシーリング材等として使用した場合、硬化性の速いことから、施工後の接着性の強度の発現が速いという効果が得られ、特に、接着性が発現するまでの間、被着体を動かさないように固定していなければならないような使用方法や、短時間で接着したい場合、また、低温下での効果を速くしたい場合などにおいて有用である。

【0065】一方で、硬化体の伸び特性については、ポリオキシアルキレン重合体 (A) の割合の大きいものほど優れることから、用途や必要とする特性に応じてポリオキシアルキレン重合体 (A) 及び (B) の割合を任意に変えることで、その時々に最適な組成物を得ることが肝要である。また、ポリオキシアルキレン重合体 (A) 及び (B) と、重合体 (C) の割合は、重量比でポリオキシアルキレン重合体 (A) 及び (B) の合計量/重合体 (C) が 100/1~1/300 となる範囲で使用されることが好ましい。100/1~1/100、さらに 100/1~1/10 の範囲で使用されるのが、作業性などの点で特に好ましい。

【0066】重合体(C)は、ポリオキシアルキレン重合体(A)及び/又は(B)中に、微粒子状に均一に分散していてもまた均一に溶解していてもよい。組成物の粘度や作業性を考慮した場合には微粒子状に均一に分散していることが好ましい。本発明の室温硬化性組成物(D)は、必須ではないが、以下に示すような添加剤を含んでいても、含んでいなくても良い。以下、添加剤について説明する。

(充填剤)充填剤としては公知の充填剤が使用できる。充填剤の使用量はポリオキシアルキレン重合体(A)、(B)及び重合体(C)の合計100重量部に対して0.001~1000重量部、特に50~250重量部が好ましい。充填剤の具体例としては以下のものが挙げられる。これらの充填剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0067】平均粒径1~20μmの重質炭酸カルシウム、沈降法により製造した平均粒径1~3μmの軽質炭酸カルシウム、表面を脂肪酸や樹脂酸系有機物で表面処理した膠質炭酸カルシウム、軽微性炭酸カルシウム等の炭酸カルシウム類、フュームシリカ、沈降性シリカ、表面シリコーン処理シリカ微粉体、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ペントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、樹脂ビーズ、木粉、バルブ、木綿チップ、マイカ、くるみ穀粉、もみ穀粉、グラファイト、アルミニウム微粉末、フリント粉末等の粉体状充填剤。石綿、ガラス繊維、ガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバー等の繊維状充填剤。

【0068】また、無機質あるいは有機質の公知の中空体が使用できる。中空体は、比重が低いことから、組成物及びその硬化体を軽量化、及び、組成物の糸引き性が改善されるなど、作業性が向上する。無機質の中空体としては、ケイ酸系中空体及び非ケイ酸系中空体が例示でき、ケイ酸系中空体としては、シラスバルーン、バーライト、ガラスバルーン、シリカバルーン、フライアッシュバルーンが、非ケイ酸系中空体としてはアルミナバルーン、ジルコニアバルーン、カーボンバルーン等が例示でき、シラスバルーン及びガラスバルーンが特に好ましく、ガラスバルーンが最も好ましい。

【0069】ガラスバルーンの平均粒径、平均粒子密度等には特に限定は無いが、通常平均粒子径10~500μm程度、好ましくは30~100μm程度、平均粒子密度0.1~0.6g/cc程度、好ましくは0.15~0.3g/cc程度、蒿密度0.05~0.5g/cc程度、好ましくは0.07~0.3g/cc程度、耐圧強度10~1000kg/cm<sup>2</sup>程度、好ましくは15~300kg/cm<sup>2</sup>程度、蒿容量90%以上のものが一般的である。ガラスバルーンの形状等にも特に限定はないが、真球に近いものほど組成物の粘度が低くなる

ことから好ましい。

【0070】また、有機質の中空体としては、熱硬化性樹脂の中空体と熱可塑性樹脂の中空体が例示でき、熱硬化性樹脂の中空体としてはフェノールバルーン、エポキシバルーン、尿素バルーンが、熱可塑性樹脂の中空体としては、サランバルーン、ポリスチレンバルーン、ポリメタクリレートバルーン、ポリビニルアルコールバルーン、スチレンーアクリル系バルーンが例示できる。また、熱可塑性樹脂の中空体の表面を熱硬化性樹脂でコーティングしたものや、架橋した熱可塑性樹脂の中空体も使用できる。粒子としては、いわゆる中空体の他に、空孔を有する多孔質の中空粒子があげられ、あらかじめ発泡したものでもよく、また、発泡剤を含むものを配合後に発泡させても良い。

【0071】有機質の中空体を用いた場合、組成物及びその硬化体を軽量化する効果の他、硬化後の硬化体の引張特性において低モジュラスで伸びに優れるという特徴を有する硬化性組成物を得ることが出来る。また、有機質中空体の表面を不活性無機粉体でコーティングしたハイブリッド型の中空体があげられ、具体的には、ポリアクリロニトリルを主成分とする中空体の表面を炭酸カルシウム、タルク、チタンなどの粉体でコーティングしたものが、他の充填剤とのなじみの良いことから好ましい。

【0072】無機質の中空体の具体例としては、例えば、シラスバルーンとしてはウインライト(イヂチ化成)等が、ガラスバルーンとしてはスコッチャライトグラスパブルズ(3M)、CEL-STAR(東海工業)、MICRO BALLOON(EMERSON & CUMING)、CELAMIC GLASS MODULES(PITTSBURGH CORNING CORP.)等が、フライアッシュバルーンとしてはCEROSPHERES(PFA MARKETING LTD.)、FILLITE(FILLITE U.S.A. INC.)等が、アルミナバルーンとしてはBW(昭和電工)、ジルコニアバルーンとしてはHOLLOW ZIRCONIUM SPHERES(ZIRCOA)等が、カーボンバルーンとしてはクレカスフェア(呉羽化学)、カーボスフェア(GENERAL TECHNOLOGIES CORP.)等があげられる。

【0073】有機質の中空体の具体例としては、例えば、フェノールバルーンとしてはPHENOLIC MICROBALLOONS(UCC)等が、エポキシバルーンとしてはECCOSPHERES EP(EMERSON & CUMING)等が、尿素バルーンとしてはECCOSPHERES VF-0(EMERSON & CUMING)等が、サランバルーンとしてはSARAN MICROSPHERES(DOWCHEMICAL COMPANY)、エクスパンセル(日本フ

ィライト)、マツモトマイクロスフェア(松本油脂製薬)等が、ポリスチレンバルーンとしてはDYLITE EXPANDABLE POLYSTYRENE (A RCO POLYMERS INC.)、EXPANDABLE POLYSTYRENE BEADS (BASF WYANDOTE CORP.)等が、架橋型スチレンーアクリル酸バルーンとしてはSX 863 (P) (日本合成ゴム)等があげられる。

【0074】また、有機質中空体の表面を不活性無機粉体でコーティングしたハイブリッド型の中空体としては、マツモトマイクロスフェア-MFLシリーズ(松本油脂製薬)等が例示できる。中空体の使用量は、ポリオキシアルキレン重合体(A)、(B)及び重合体(C)の合計100重量部に対して0.01~100重量部、好みしくは0.1~50重量部、さらに好みしくは0.3~40重量部が好みしい。

【0075】中空体、特にガラスバルーンのような比較的脆い材質の中空体の混合にあたっては、混合時の剪断力によって中空体が壊れないよう注意することが必要である点を除けば、通常の充填剤と同様にして扱うことができる。

(可塑剤)可塑剤としては公知の可塑剤が使用できる。可塑剤の使用量はポリオキシアルキレン重合体(A)及び(B)及び重合体(C)の合計100重量部に対して0.001~1000重量部が好みしい。可塑剤の具体例としては以下のものが挙げられる。

【0076】フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジブチル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル類。アジピン酸ジオクチル、コハク酸ビス(2-メチルノニル)、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル。ベンタエリスリトルエステルなどのアルコールエステル類。

【0077】リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル類。エポキシ化大豆油、4,5-エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤。塩素化バラフィン。2塩基酸と2価アルコールとを反応させてなるポリエステル類などのポリエステル系可塑剤。

【0078】ポリオキシアルキレン、ポリエステル、ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、アルキド樹脂、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、ポリブテン、水添ポリブテン、エポキシ化ポリブタジエン及びブタジエン-アクリロニトリル共重合体等の高分子可塑剤。これらのうち、ポリオキシアルキレン重合体(A)及び(B)との相溶性の観点から、ポリオキシアルキレンが好みしい。このようなポリオキシアルキレンとしては、分子量4000以上のものが好みしく、また、複合金属シアン化物錯体等を使用して製造されたMw/Mnが1.5以下のポリオキシアルキレンが、低分子量体が少なくかつ低粘度である点から好みしい。こ

のようなポリオキシアルキレンとしては、水酸基含有ポリオキシアルキレンでも良く、その水酸基を他の有機基に変換して得られる重合体でも良い。具体的には末端水酸基をエーテル結合、エステル結合、ウレタン結合などの結合を介して、アルキル基、アルケニル基等の炭化水素基で封止した重合体に変換したものが特に好みしい。最も好みしくはエーテル結合を介してアリル基で封止した重合体である。

【0079】これらの可塑剤は用途や目的に応じて適宜選択することができる。汎用性の高いフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)の使用が最も一般的であるが、たとえば、高耐候を向上させたい場合は、分子量の大きい、いわゆる高分子可塑剤を使用し、また、接着剤用途の場合は、可塑剤は必ずしも必要ではなく、むしろ可塑剤を使用しない無可塑配合とすることで接着性を向上することができる。

(溶剤)また本発明の組成物を硬化性組成物として用いる場合、粘度の調整、組成物の保存安定性向上を目的として、溶剤を添加することもでき、特に、主として接着剤用途等の可塑剤を使用しない無可塑配合において、粘度を調整する際に有用である。溶剤の使用量はポリオキシアルキレン重合体(A)、(B)及び重合体(C)の合計100重量部に対して0.001~500重量部が好みしい。

【0080】溶剤としては脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、エステルアルコール類、ケトンアルコール類、エーテルアルコール類、ケトンエーテル類、ケトンエステル類、エステルエーテル類30を使用できる。アルコール類は、本発明の組成物を長期に保存する場合、保存安定性が向上するので好みしい。アルコール類としては、炭素数1~10のアルキルアルコールが好みしく、メタノール、エタノール、イソブロパノール、イソベンチルアルコール、ヘキシルアルコール等が特に好みしい。

(硬化促進触媒)本発明における硬化性組成物を硬化させる際には加水分解性基含有ケイ素基の硬化反応を促進する硬化促進触媒を使用してもよい。具体的な例としては下記の化合物が挙げられる。それらの1種または2種以上が使用される。硬化促進触媒はポリオキシアルキレン重合体(A)、(B)及び重合体(C)の合計100重量部に対して0.0001~10重量部使用することが好みしい。

【0081】具体的には、次に挙げるスズ化合物が挙げられる。2-エチルヘキサン酸スズ、ナフテン酸スズ、ステアリン酸スズなどの2価スズの各種化合物。ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズモノアセテート、ジブチルスズマレート等のジアルキルスズジカルボキシレートやジアルコキシスズモノカルボキシレートのような有機スズカルボン酸塩、ジ

アルキルスズビスアセチルアセトナート、ジアルキルスズモノアセチルアセトナートモノアルコキシドなどのスズキレート化合物、ジアルキルスズオキシドとエステル化合物の反応物、ジアルキルスズオキシドとアルコキシラン化合物の反応物、ジアルキルスズジアルキルスルフィドなどの4価スズの各種化合物。

【0082】なお、スズキレート化合物としては、ジブチルスズビスアセチルアセトナート、ジブチルスズビスエチルアセトアセテート、ジブチルスズモノアセチルアセトナートモノアルコキシドなどが挙げられる。また、ジアルキルスズオキシドとエステル化合物の反応物としては、ジブチルスズオキシドとフタル酸ジオクチルやフタル酸ジソノニルなどのフタル酸エステルとを加熱混合して反応させ液状にしたスズ化合物が挙げられる。この場合エステル化合物としては脂肪族、芳香族カルボン酸のエステル以外にもテトラエチルシリケートやその部分加水分解縮合物などもエステル化合物として使用できる。

【0083】また、これらのスズ化合物を低分子アルコキシランなどと反応あるいは混合した化合物も好ましく使用できる。また、スズ化合物以外に使用できる硬化促進剤としては次のものが挙げられる。アルキルチタン酸塩、有機ケイ素チタン酸塩、有機カルボン酸ビスマス塩、等の他の金属塩。

【0084】リン酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸、リン酸ジ-2-エチルヘキシル等の酸性化合物。ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、N、N-ジメチルオクチルアミンなどの脂肪族モノアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンベンタミンなどの脂肪族ポリアミン化合物、芳香族アミン化合物、アルカノールアミン、3-(2-アミノエチル)アミノーブロビルトリメトキシランや3-アミノブロビルトリメトキシランなどのアミノシランカップリング剤等のアミン化合物。

【0085】ビスマス化合物やスズ化合物はアミン化合物、特に一級アミン化合物と併用すると、硬化促進効果が向上するので併用が好ましい。また、上記の酸性化合物とアミン化合物などの塩基性化合物を組み合わせることによって、とくに高温でより高い硬化促進効果を示す。

(接着性付与剤) さらに基材との接着性を改良する目的で接着性付与剤が用いられる。これらの接着性付与剤としては(メタ)アクリロキシ基含有シラン類、アミノ基含有シラン類、メルカブト基含有シラン類、エポキシ基含有シラン類、カルボキシル基含有シラン類等のシランカップリング剤が挙げられる。

【0086】(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン類としては、3-メタクリロイルオキシプロビルトリメ

トキシシラン、3-アクリロイルオキシプロビルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロビルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。アミノ基含有シラン類としては、3-アミノブロビルトリメトキシシラン、3-アミノブロビルトリエトキシシラン、3-アミノブロビルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノブロビルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノブロビルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノブロビルトリエトキシシラン、3-ウレイドブロビルトリエトキシシラン、N-(N-ビニルベンジル-2-アミノエチル)-3-アミノブロビルトリメトキシシラン、3-アニリノブロビルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0087】メルカブト基含有シラン類としては、3-メルカブトプロビルトリメトキシシラン、3-メルカブトプロビルトリエトキシシラン、3-メルカブトプロビルメチルジメトキシシラン、3-メルカブトプロビルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。エポキシ基含有シラン類としては、3-グリシジルオキシプロビルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロビルメチルジメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロビルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0088】カルボキシル基含有シラン類としては、2-カルボキシエチルトリエトキシシラン、2-カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(N-カルボキシルメチル-2-アミノエチル)-3-アミノブロビルトリメトキシシラン等が挙げられる。また2種以上のシランカップリング剤を反応させて得られる反応物を用いてもよい。反応物の例としてはアミノ基含有シラン類とエポキシ基含有シラン類との反応物、アミノ基含有シラン類と(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン類との反応物、エポキシ基含有シラン類とメルカブト基含有シラン類の反応物、メルカブト基含有シラン類どうしの反応物等が挙げられる。これらの反応物は該シランカップリング剤を混合し室温~150℃の温度範囲で1~8時間攪拌することによって容易に得られる。

【0089】上記の化合物は単独で使用してもよく、2種類以上併用してもよい。シランカップリング剤の使用量は本発明のポリオキシアルキレン重合体(A)、(B)及び重合体(C)100重量部に対して0~30重量部が好ましい。接着性付与剤として、エポキシ樹脂を添加してもよい。また必要に応じてさらにエポキシ樹脂硬化剤を併用してもよい。本発明の組成物に添加しうるエポキシ樹脂としては、一般的のエポキシ樹脂が挙げられる。具体的には以下のものが例示できる。使用量は本発明のポリオキシアルキレン重合体(A)、(B)及び重合体(C)100重量部に対して0~100重量部が好ましい。

【0090】ビスフェノールA-ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールF-ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノールA-ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂などの難燃型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールA/プロビレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、4-グリシジルオキシ安息香酸グリシジル、フタル酸ジグリシジル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルなどのジグリシジルエステル系エポキシ樹脂、m-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジル-o-トルイジン、トリグリシジルイソシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンなどの多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂などの不飽和重合体のエポキシ化物等の一般に使用されているエポキシ樹脂やエポキシ基を含有するビニル系重合体等。

【0091】また本発明の組成物に上記エポキシ樹脂の硬化剤（または硬化触媒）を併用してもよい。このような硬化剤としては一般に用いられるエポキシ樹脂用硬化剤が挙げられる。具体的には以下のものが例示できる。使用量はエポキシ樹脂に対して0.1～300重量部が好ましい。トリエチレンテトラミン、テトラエチレンベンタミン、ジエチルアミノプロビルアミン、N-アミノエチルビペラジン、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、インホロンジアミン、2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等のアミン類またはそれらの塩類、またはケチミン化合物等のブロッコドアミン類、ポリアミド樹脂、イミダゾール類、ジシアソジアミド類、三フッ化ホウ素錯化合物類、無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ドセニルコハク酸無水物、ビロメリット酸無水物等のカルボン酸無水物、フェノキシ樹脂、カルボン酸類、アルコール類等、エポキシ基と反応しする基を平均して分子内に少なくとも1個有するポリアルキレンオキシド系重合体（末端アミノ化ポリオキシプロピレングリコール、末端カルボキシル化ポリオキシプロピレングリコール等）、末端が水酸基、カルボキシル基、アミノ基等で修飾されたポリブタジエン、水添ポリブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリル系重合体等の液状末端官能基含有重合体等。また、ケチミン化合物も使用できる。

（貯蔵安定剤）また本発明の硬化性組成物の貯蔵安定性をさらに改良するために貯蔵安定剤を添加できる。貯蔵安定剤とは、少量の水の存在下でポリオキシアルキレン重合体（A）及び（B）及び重合体（C）の加水分解を

抑制しうる化合物あるいは脱水効果が高い化合物をいう。このような化合物としては（1）低分子量アルコール、（2）ケト-エノール互変異性化合物、（3）鉱酸、（4）加水分解性アルキルエステル、（5）水との反応性が高いケイ素化合物、（6）加水分解性有機チタン化合物、（7）脱水剤として機能するケイ酸含有化合物、および（8）メルカブト基含有化合物から選ばれる化合物が好ましい。これらは単独で用いることも併用することもできる。

10 【0092】（1）低分子量アルコールとしては、炭素数10以下のアルキルモノアルコール、炭素数10以下のアルキルポリアルコール等が使用でき、具体的には、メタノール、エタノール、1-ブロバノール、2-ブロバノール、1-ブタノール、イソブチルアルコール、2-ブタノール、t-ブチルアルコール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、1-ヘキサノール、オクチルアルコール、2-エチルヘキサノール、セロソルブ、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどが挙げられる。ジエチレングリコール、ジブロピレングリコールなども使用できる。

【0093】（2）ケト-エノール互変異性化合物としては、炭素数10以下の化合物が使用でき、分子内にメチレン基およびメチレン基の両隣にカルボニル基を有する酸素原子含有炭化水素化合物であることが好ましく、炭素数10以下の1,3-ジケトン化合物または炭素数10以下のβ-ケトエステル化合物が特に好ましい。具体的には、アセチルアセトン；アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸ブチルなどのアセト酢酸エステル化合物；マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチルなどのマロン酸エステル化合物等が挙げられる。

【0094】（3）鉱酸としては塩酸、硫酸、硝酸等が挙げられる。

（4）加水分解性アルキルエステルとしては、リン酸アルキルエステル、オルトキ酸アルキルエステル、オルト酢酸アルキルエステルが使用でき、具体的には、[Me<sub>2</sub>CHO]<sub>2</sub>P(=O)(OH)、[Me<sub>2</sub>CHO]P(=O)(OH)<sub>2</sub>、(EtO)<sub>2</sub>P(=O)(OH)、(MeO)<sub>2</sub>P(=O)(OH)、(MeO)<sub>2</sub>P(=O)(OH)<sub>2</sub>、(BuO)<sub>2</sub>P(=O)(OH)、(BuO)P(=O)(OH)<sub>2</sub>、(PrO)<sub>2</sub>P(=O)(OH)等が挙げられる。なお、Meはメチル基、Etはエチル基、Prはブロピル基、Buはブチル基を表し、以下においても同様である。

【0095】オルトキ酸アルキルエステルとしては、オルトキ酸トリメチル、オルトキ酸トリエチル、オルトキ酸トリプロピル、オルトキ酸トリブチル等が、オルト酢酸アルキルエステルとしては、オルト酢酸トリメチル、オルト酢酸トリエチル等が挙げられる。

(5) 水との反応性が高いケイ素化合物としては、ポリオキシアルキレン重合体(A)及び(B)及び重合体(C)の末端の加水分解性ケイ素基の加水分解より速く加水分解するケイ素化合物が好ましい。加水分解の速度は、加水分解性ケイ素基の種類や官能基数にもよるが、本発明においては、ポリオキシアルキレン重合体(B)の末端の式(2)で示される加水分解性ケイ素基の加水分解性速度が速く、これより速く加水分解するケイ素化合物が好ましい。

【0096】水との反応性が高いケイ素化合物の具体例としては以下のものが挙げられる。テトラメチルシリケート、テトラエチルシリケート、テラブロビルシリケート、テトラブチルシリケートなどのテトラアルキルシリケート。テトラメチルシリケート及び/又はテトラエチルシリケートの部分加水分解縮合物。メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシランなどのアルキルトリアルコキシシラン。ビニルトリメトキシシランなどのアルケニルトリアルコキシシラン。フェニルトリメトキシシランなどのアリールトリアルコキシシラン。メチルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシランなどのクロロシラン類。ヘキサメチルジシラザンなどのシラザン類。その他、下記の化合物。

【0097】 $\text{CH}_2=\text{Si}(\text{ON}=\text{CMe}_2)_3, \text{MeSi}(\text{NMe}_2)_3, \text{Me}_2\text{Si}(\text{ONMe}_2)_3, \text{Me}_3\text{Si}(\text{NMeC}(=\text{O})\text{Me})_3, \text{Me}_3\text{Si}(\text{OCMe}=\text{CH}_2)_3$ 。

【0098】(6) 加水分解性有機チタン化合物としてはテトライソプロポキシチタン、テラブトキシチタン、テトラオクチルオキシチタン、およびそれらの縮合物、 $\text{Ti}(\text{OCHMe}_2)_4, [\text{OCMe}=\text{CHCOMe}]_2, \text{Ti}(\text{OBu})_4, [\text{OC}_2\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{H}]_2, \text{Ti}(\text{OH})_4, [\text{OCHMeCOO}]_2, \text{Ti}(\text{OCHMe}_2)_3[\text{OCOC}_1\text{H}_5]_2, \text{Ti}(\text{OCHMe}_2)_2[\text{OCOC}_1\text{H}_5]_3, \text{イソプロポキシチタンジメタクリレートモノイソステアレート}, \text{イソプロポキシチタントリス(4-アミノベンゾエート)}, \text{イソプロポキシチタントリス(ジオクチルホスフエート)} 等より選ばれる化合物が好ましい。$

【0099】(7) 脱水剤として機能するケイ酸含有化合物としてはゼオライトが好ましい。

(8) メルカブト基含有化合物としてはドデシルメルカブタン、 $t$ -ブチルメルカブタンなどのアルキルメルカブタン、 $\alpha$ -メルカブトプロビルトリメトキシシランなどのメルカブトシラン、2-メルカブトプロビオン酸、チオサリチル酸などのメルカブト基含有カルボン酸、チオグリコール酸2-エチルヘキシルなどのメルカブト基含有エステル化合物、カブキュア3-800(ダイヤモンドシャムロックケミカルズ社製両末端メルカブト基含

有ポリオキシアルキレン)のようなメルカブト基含有ボリマーやチオフェノール、チオ安息香酸などから選ばれる化合物が好ましい。

【0100】これらのうち、(1)低分子量アルコール、(2)ケト-エノール互変異性化合物、(3)鉛酸、(4)加水分解性アルキルエステル、(5)水との反応性が高いケイ素化合物、および(8)メルカブト基含有化合物から選ばれる化合物が特に好ましく、(5)水との反応性が高いケイ素化合物が最も好ましく、コスト、効果の点からビニルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラメチルシリケート及び/又はテトラエチルシリケートの部分加水分解縮合物が最も好ましい。

【0101】貯蔵安定剤の含有量は、ポリオキシアルキレン重合体(A)、(B)及び重合体(C)の合計100重量部に対して0~30重量部が好ましい。鉛酸またはクロロシランのように加水分解により強い酸を発生するような化合物は1重量部以下でその効果を発揮する。これらの貯蔵安定剤は、硬化触媒が添加される以前か少なくとも同時に添加されることが好ましい。

(チキン性付与剤)また垂れ性の改善のためチキン性付与剤を使用してもよい。このようなチキン性付与剤としては水添ひまし油、脂肪酸アミド等が用いられる。

(老化防止剤)また、老化防止剤としては、ヒンダードアミン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、シアノアクリレート系、アクリレート系、ヒンダードフェノール系、リン系、硫黄系の各化合物等、一般に用いられている酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤が適宜用いられる。これらの老化防止剤は、併用しても良く、併用することが特に好ましい。老化防止剤の使用量はポリオキシアルキレン重合体(A)、(B)及び重合体(C)の合計100重量部に対して0~10重量部の範囲であることが好ましい。

【0102】酸化防止剤としてはヒンダードフェノール系及び/又はホスファイト系抗酸化剤が好ましく、具体的には、以下のものが例示できる。ノクラック200、ノクラックM-17、ノクラックSP、ノクラックSP-N、ノクラックNS-5、ノクラックNS-6、ノクラックNS-30、ノクラック300、ノクラックNS-7、ノクラックDAH(以上いずれも大内新興化学工業製)、アデカスタブAO-30、アデカスタブAO-40、アデカスタブAO-50、アデカスタブAO-60、アデカスタブAO-616、アデカスタブAO-15、アデカスタブAO-18、アデカスタブ328、アデカスタブAO-37(以上いずれも旭電化工業株式会社製)、IRGANOX-245、IRGANOX-259、IRGANOX-565、IRGANOX-1010、IRGANOX-1035、IRGANOX-1076、IRGANOX-1081、IRGANOX-1098、IRGANOX-1222、IRGANOX

-1330、IRGANOX-1425WL（以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製）。  
【0103】光安定剤としては、2級及び／又は3級ヒンダードアミン系化合物が好ましく、具体的には、チヌビン622LD、チヌビン144、CHIMASSOR B944LD、CHIMASSORB119FL（以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製）、アデカスタブLA-57、アデカスタブLA-62、アデカスタブLA-67、アデカスタブLA-63P、アデカスタブLA-68LD、アデカスタブLA-601（以上いずれも旭電化工業株式会社製）、サノールLS-770、サノールLS-765、サノールLS-292、サノールLS-2626、サノールLS-1114、サノールLS-744（以上いずれも三共（株）製）などが例示できる。

【0104】紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系化合物またはベンゾエート系化合物が好ましく、具体的には、チヌビンP、チヌビン234、チヌビン320、チヌビン326、チヌビン327、チヌビン329、チヌビン213、チヌビン120（以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製）が例示できる。

【0105】また、上記化合物の混合物であるチヌビンB5353、チヌビンB75（以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製）なども使用できる。

（空気硬化性化合物、光硬化性化合物）塗料の密着性や表面タックを長期にわたり改善する目的で、空気酸化硬化性化合物や光硬化性化合物を添加できる。これらの化合物は、単独で用いても良いが、併用することがより好ましい。その使用量はポリオキシアルキレン重合体（A）及び（B）及び重合体（C）の合計100重量部に対して0.001～50重量部が好ましい。

【0106】空気酸化硬化性化合物としては、空気中の酸素により重合を起こす不飽和基を分子内に含有する化合物が好ましい。具体的には、桐油、アマニ油、エノ油、大豆油、ひまわり油、麻実油などの乾性油、乾性油を変成して得られる各種アルキッド樹脂、乾性油と官能性ポリオキシアルキレンとの反応生成物、乾性油とイソシアネート化合物との反応生成物（ウレタン化油）、乾性油により変成されたアクリル系重合体、乾性油により変成されたエポキシ樹脂、乾性油により変成されたシリコン樹脂、また、ポリブタジエン、炭素数5～8のジエンの重合体や共重合体などのジエン系重合体、アリロキシ基含有グリコールと多価カルボン酸との重縮合により得られるアリロキシ基含有ポリエステル化合物（空乾性不飽和ポリエステル）、さらには該重合体や共重合体の各種変性物（マレイン化変性、ポイル油変性等）などが挙げられる。

【0107】光硬化性化合物としては、光の作用によっ

てかなり短時間に分子構造が化学変化をおこし硬化などの物性の変化を生ずるものが使用できる。この種の化合物としてはモノマー、オリゴマー、樹脂またはそれらを含む組成物など多くのものが知られ、また市販されており、これら公知の化合物を任意に使用できる。これらのうち、多官能アクリレート類が最も汎用的に用いられる。

（モジュラス調整剤）また、硬化物のモジュラスと表面のべとつきの調整の目的で、分子内に1個のシラノール基を有する化合物、あるいは分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成しうる化合物を添加できる。これらの化合物の添加により、表面のべとつきを悪化させることなく、モジュラスを低減する効果が得られる。その使用量はポリオキシアルキレン重合体（A）及び（B）及び重合体（C）の合計100重量部に対して0～10重量部が好ましい。

【0108】分子内に1個のシラノール基を有する化合物としては、トリメチルシラノール、トリエチルシラノール、トリフェニルシラノールなどが挙げられる。分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成しうる化合物としては、N-トリメチルシリルアセトアミド、ヘキサメチルジシラザン、メトキシトリメチルシラン、エトキシトリメチルシラン、イソプロピルオキシトリメチルシラン、ブトキシトリメチルシラン、ヘキシルオキシトリメチルシラン、2-エチルヘキシルオキシシラン、n-オクチルオキシシラン、2-クロロプロピルオキシトリメチルシラン、フェノキシトリメチルシラン、2-メチルフェノキシトリメチルシラン、2-クロロフェノキシトリメチルシラン、メトキシメチルフェニルシラン、メトキシメチルジフェニルシラン、フェノキシジメチルフェニルシランなどが挙げられる。また、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブロバンジオール、ジブロピレングリコール、1,2-ブタジオール、1,4-ブタジオール、1,6-ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ベンタエリスリトール、ソルビトール等の多価ヒドロキシ化合物の水酸基をトリメチルシリルエーテル化した化合物等も使用できる。

（その他）顔料として酸化鉄、酸化クロム、酸化チタン等の無機顔料およびフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の有機顔料を使用することができる。

【0109】また、用途に応じて、防カビ材、難燃剤等、公知の添加剤を使用することができる。本発明の室温硬化性組成物は、シーラント、防水材、接着剤、コーティング剤などに使用でき、特に硬化物自体の充分な凝集力と被着材への動的追従性が要求される用途に好適である。

【0110】

【実施例】以下に本発明の実施例及び比較例を説明する。尚、これらの例において、部とは重量部を示す。ま

た（製造例1-1）～（製造例1-6）において、水酸基換算分子量とは、原料である水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の水酸基価から換算した分子量を示す。 $M_w/M_n$ はゲルバー・ミエーションクロマトグラフにより溶媒としてテトラヒドロフランを用いて測定した値である。検量線はスチレンの標準サンプルを用いて作成した。

（製造例1-1）グリセリンを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量17000、かつ $M_w/M_n = 1.3$ のポリオキシプロピレントリオールに、ナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、加熱減圧下メタノールを留去してポリプロピレンオキシドの末端水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。次に塩化アリルを反応させて、未反応の塩化アリルを除去し、精製して、末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシド（U1）を得た。重合体U1に対し、ヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端にメチルジメトキシシリル基を有するポリプロピレンオキシド（P1）を得た。

（製造例1-2）プロピレングリコールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量17000、かつ $M_w/M_n = 1.3$ のポリオキシプロピレントリオールを用い、製造例1と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端にメチルジメトキシシリル基を有するポリプロピレンオキシド（P2）を得た。

（製造例1-3）水酸化カリウム触媒を用いて得られた水酸基価換算分子量3000のポリオキシプロピレントリオールに、ナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、加熱減圧下メタノールを留去して、末端水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。次にクロロプロモメタンと反応させて高分子量化を行った後、続いて塩化アリルを反応させて末端にアリルオキシ基を有するポリプロピレンオキシド（ $M_w/M_n = 2.0$ ）を得た。これにヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端にメチルジメトキシシリル基を有する分子量9000のポリプロピレンオキシド（P3）を得た。

（製造例1-4）グリセリンを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量17000、かつ $M_w/M_n = 1.3$ のポリオキシプロピレントリオールを用い、製造例1と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た。この反応物に対し、シリル化合物である3-メルカブト

プロピルトリメトキシシランを、重合開始剤である2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）を用いて反応させ、末端にトリメトキシシリル基を有するポリプロピレンオキシド（P4）を得た。

（製造例1-5）プロピレングリコールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量17000、かつ $M_w/M_n = 1.3$ のポリオキシプロピレントリオールを用い、製造例1と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た。この反応物に対し、シリル化合物である3-メルカブトプロピルトリメトキシシランを、重合開始剤である2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）を用いて反応させ、末端にトリメトキシシリル基を有するポリプロピレンオキシド（P5）を得た。

（製造例1-6）グリセリンを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキシドの重合を行い、水酸基価換算分子量10000、かつ $M_w/M_n = 1.2$ のポリオキシプロピレントリオールを得た後、精製した。これにマーイソシアネートプロピルトリメトキシシランを加え、ウレタン化反応を行い、末端にトリメトキシシリル基を有するポリプロピレンオキシド（P6）を得た。

（製造例2-1）ポリプロピレンオキシド（P1）15gを攪拌機付きの反応器に入れ、110°Cに保ちながら、これに表1に示す重合性単量体を表中に示す重量比で合計で40gとなるよう混合し、さらに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.8gを溶解した溶液とポリプロピレンオキシド（P4）45gとの混合物を窒素雰囲気下で攪拌しながら3時間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で1時間加熱攪拌した。反応終了後、未反応単量体を100°C減圧下除去して、本発明の重合体組成物Paを得た。

（製造例2-2）ポリプロピレンオキシド（P4）30gを攪拌機付きの反応器に入れ、110°Cに保ちながら、これに表1に示す重合性単量体を表中に示す重量比で合計で40gとなるよう混合し、さらに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.8gを溶解した溶液とポリプロピレンオキシド（P1）30gとの混合物を窒素雰囲気下で攪拌しながら3時間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で1時間加熱攪拌した。反応終了後、未反応単量体を100°C減圧下除去して、本発明の重合体組成物Pbを得た。

（製造例2-3）ポリプロピレンオキシド（P4）15gを攪拌機付きの反応器に入れ、110°Cに保ちながら、これに表1に示す重合性単量体を表中に示す重量比で合計で40gとなるよう混合し、さらに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.8gを溶解した溶液とポリプロピレンオキシド（P1）45gとの混合物を窒素雰囲気下で攪拌しながら3時間かけて滴下した。滴下終

了後、同温度で1時間加熱攪拌した。反応終了後、未反応単量体を100°C減圧下除去して、本発明の重合体組成物Pcを得た。

(製造例2-4) ポリプロピレンオキシド(P1)60gを攪拌機付きの反応器に入れ、トルエン120gを加えて希釈し、この混合物を100°Cに加熱しながら均一に混合した。これに表1に示す重合性単量体を表中に示す重量比で合計で40gとなるよう混合し、さらに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4gを溶解した溶液を窒素雰囲気下で攪拌しながら3時間かけて滴下した。滴下終了後さらに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.3gのトルエン溶液を30分かけて滴下した後、同温度で3時間加熱攪拌した。得られた共重合体のトルエン溶液にポリプロピレンオキシド(P4)150gを加え、30分間攪拌混合した後、100°C減圧下でトルエンを留去して、本発明の重合体組成物Pdを得た。

(製造例2-5) ポリプロピレンオキシド(P5)60gのうち30gを攪拌機付きの反応器に入れ、110°Cに保ちながら、これに表1に示す重合性単量体を表中に示す重量比で合計で40gとなるよう混合し、さらに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.8gを溶解した溶液とポリプロピレンオキシド(P5)の残り30gとの混合物を窒素雰囲気下で攪拌しながら3時間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で1時間加熱攪拌した。反応終了後、未反応単量体を100°C減圧下除去した。得られた共重合体にポリプロピレンオキシド(P2)150gを加え、1時間攪拌混合して、本発明の重合体組成物Peを得た。

(製造例2-6) ポリプロピレンオキシド(P1)30gを攪拌機付きの反応器に入れ、110°Cに保ちながら、これに表1に示す重合性単量体を表中に示す重量比で合計で40gとなるよう混合し、さらに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.8gを溶解した溶液とポリプロピレンオキシド(P4)30gとの混合物を窒素雰囲気下で攪拌しながら3時間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で1時間加熱攪拌した。反応終了後、未反応単量体を100°C減圧下除去した。得られた共重合体にポリプロピレンオキシド(P4)150gを加え、1時間攪拌混合して、本発明の重合体組成物Pfを得た。

(製造例2-7) ポリプロピレンオキシド(P1)60gを攪拌機付きの反応器に入れ、トルエン120gを加えて希釈し、この混合物を100°Cに加熱しながら均一に混合した。これに表1に示す重合性単量体を表中に示す重量比で合計で40gとなるよう混合し、さらに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4gを溶解した溶液を窒素雰囲気下で攪拌しながら3時間かけて滴下した。滴下終了後さらに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.3gのトルエン溶液を30分かけて滴下した後、同温度で3時間加熱攪拌した。得られた共重合体の

トルエン溶液にポリプロピレンオキシド(P1)75g及びポリプロピレンオキシド(P4)75gを加え、30分間攪拌混合した後、100°C減圧下でトルエンを留去して、本発明の重合体組成物Pgを得た。

(製造例2-8) 末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシド(U1)60gを攪拌機付きの反応器に入れ、トルエン120gを加えて希釈し、この混合物を100°Cに加熱しながら均一に混合した。これに表1に示す重合性単量体を表中に示す重量比で合計で40gとなるよう混合し、さらに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4gを溶解した溶液を窒素雰囲気下で攪拌しながら3時間かけて滴下した。滴下終了後さらに2,

2'-アゾビスイソブチロニトリル0.3gのトルエン溶液を30分かけて滴下した後、同温度で3時間加熱攪拌した。得られた共重合体のトルエン溶液にポリプロピレンオキシド(P1)75g及びポリプロピレンオキシド(P4)75gを加え、30分間攪拌混合した後、100°C減圧下でトルエンを留去して、本発明の重合体組成物Phを得た。

(製造例2-9) 攪拌機付きの反応器にキシレン50gを入れ、110°Cに保ちながら、これに表1に示す重合性単量体を表中に示す重量比で合計で120gとなるよう混合し、さらに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル3gを溶解した溶液を窒素雰囲気下で攪拌しながら3時間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で2時間加熱攪拌した。得られた共重合体のキシレン溶液にポリプロピレンオキシド(P3)75g及びポリプロピレンオキシド(P4)75gを加え、30分間攪拌混合した後、100°C減圧下でキシレンを留去して本発明の重合体組成物Piを得た。

(製造例2-10) 攪拌機付きの反応器にキシレン50gを入れ、110°Cに保ちながら、これに表1に示す重合性単量体を表中に示す重量比で合計で120gとなるよう混合し、さらに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル3gを溶解した溶液を窒素雰囲気下で攪拌しながら3時間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で2時間加熱攪拌した。得られた共重合体のキシレン溶液にポリプロピレンオキシド(P1)75g及びポリプロピレンオキシド(P4)75gを加え、30分間攪拌混合した後、100°C減圧下でキシレンを留去して本発明の重合体組成物Pjを得た。

(製造例2-11) ポリプロピレンオキシド(P4)60gのうち30gを攪拌機付きの反応器に入れ、110°Cに保ちながら、これに表1に示す重合性単量体を表中に示す重量比で合計で40gとなるよう混合し、さらに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.8gを溶解した溶液とポリプロピレンオキシド(P4)の残り30gとの混合物を窒素雰囲気下で攪拌しながら3時間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で1時間加熱攪拌した。反応終了後、未反応単量体を100°C減圧下除去し

て、比較例として重合体組成物P<sub>k</sub>を得た。

(製造例2-12) 搅拌機付きの反応器にキシレン50gを入れ、110°Cに保ちながら、これに表1に示す重合性単量体を表中に示す重量比で合計で120gとなるよう混合し、さらに2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル3gを溶解した溶液を窒素雰囲気下で搅拌しながら3時間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で2時間加熱搅拌した。得られた共重合体のキシレン溶液にポリブロビレンオキシド(P1)150gを加え、30分間搅拌混合した後、100°C減圧下でキシレンを留去して、比較例として重合体組成物P<sub>m</sub>を得た。

(製造例2-13) 搅拌機付きの反応器にキシレン50gを入れ、110°Cに保ちながら、これに表1に示す重合性単量体を表中に示す重量比で合計で120gとなる

よう混合し、さらに2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル3gを溶解した溶液を窒素雰囲気下で搅拌しながら3時間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で2時間加熱搅拌した。得られた共重合体のキシレン溶液にポリブロビレンオキシド(P1)150gを加え、30分間搅拌混合した後、100°C減圧下でキシレンを留去して比較例として重合体組成物P<sub>n</sub>を得た。

(製造例2-14) ポリブロビレンオキシド(P1)とポリブロビレンオキシド(P4)とを重量比が50:50となるよう混合して、比較例として重合体組成物P<sub>q</sub>を得た。各製造例において使用する単量体等とその重量比を表1に示す。

【0111】

【表1】

表1 各製造例において使用する単量体等とその重量比

	製造例	実施例用								比較例用			
		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10	2-11	2-12
重合性单量体	メタクリル酸メチル					25	350	389	457	447	23	447	23
	アクリル酸アチル					450	7.5	63.5	9.5	7.4	445	7.4	445
	メタクリル酸チアリル					120	100	117		117	110	117	110
アクリル酸の異性アルキル (炭素数1.2/1.3混合)								117					
アルコールエステル													
トリメタクリル酸													
トリメチロールプロパン													
γ-メタクリロキシプロピル							20	30.5	14.7	29.1	3.0	29.1	3.0
トリメトキシシラン													
グリジルメタクリレート						420							
スチレン		300	300					120					
アクリロニトリル		300	300	180									
(重合調節剤) γ-メルカブトプロピル									15	43.2	12	11.8	12
トリメトキシシラン													

【0112】(製造例3-1) 高分子可塑剤  
グリセリンを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下、プロビレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量17000、かつ $M_w/M_n = 1.3$ のポリオキシプロビレントリオールを用い、製造例1と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロビレンオキシド(L1)を得た。

(製造例3-2) 高分子可塑剤  
ジプロビレングリコールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下、プロビレンオキシドの重合を行い、水酸基価換算分子量8000、かつ $M_w/M_n = 1.2$ のポリオキシプロビレンジオールを得た後、精製した。(L2)

(製造例4-1) 硬化促進触媒

ガラス製反応器中でトルエン150cm<sup>3</sup>にジブチルスズオキシド0.2モルを加え、2-エチルヘキサノール0.1モルを添加して、加熱攪拌下トルエンと共に沸してくる水を除去しながら、理論量の水が留去し終わるまで反応させた。その後、アセチルアセトン0.1モルを加え、さらにトルエンと共に沸してくる水を除去しながら、理論量の水が留去し終わるまで反応させた。微量の沈殿物を除去するために濾過を行い、さらにトルエンを減圧下で留去し、淡黄色のスズ化合物(M1)が得られた。

(製造例4-2) 硬化促進触媒  
還流冷却管と攪拌機を取り付けたガラスの三ツ口フランコに、ジブチルスズオキシド1モルと2-エチルヘキサン酸エチル0.5モルを加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら120°Cで5時間加熱して、均一の淡黄色のスズ化

合物(M2)を得た。

(製造例5-1) モジュラス調整剤

滴下ロートと還流冷却管と攪拌機をつけたガラス製の反応容器に、トリメチロールプロパン1モルを入れ、さらに粉碎した水酸化ナトリウムを3.3モル添加した。攪拌下室温で滴下ロートからトリメチルクロロシラン3.0モルを1時間かけて滴下した。滴下終了後40°Cに昇温して8時間攪拌した。反応が進むにつれて反応容器内に細かな塩化ナトリウムが析出してきた。核磁気共鳴スペクトルでトリメチルシリル基を分析することにより、反応がほぼ終了したことを確認した後、反応混合物を濾過し、濾液を塩化アンモニウム水溶液、イオン交換水の順で水層がpH試験紙で確認してほぼpH7なるまで充分洗浄後、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄してから、有機層に無水硫酸ナトリウムを入れて乾燥した。無水硫酸ナトリウムを濾過によって除去し、減圧下で蒸留精製してトリメチロールプロパンのトリメチルシリルエーテル(N1)を得た。

(製造例5-2) モジュラス調整剤

滴下ロートと還流冷却管と攪拌機をつけたガラス製の反応容器に、2-エチルヘキシルアルコール1.5モルを入れ、室温でトリメチルクロロシラン0.5モルとヘキサメチルジシラザン0.5モルの混合物を攪拌下で2時間かけて滴下した。滴下終了後、40°Cで5時間攪拌し、さらに0.2モルのメタノールを添加して室温で終夜放置した。翌日、副生した塩化アンモニウムを濾過で除去し、濾液を塩化アンモニウム水溶液で洗浄した後に、無水硫酸ナトリウムで乾燥、濾過してから、減圧下で蒸留精製して2-エチルヘキシルアルコールのトリメチルシリルエーテル(N2)を得た。

(試験例1) 本発明の重合体組成物P<sub>a</sub>～P<sub>j</sub>、及び比較の重合体組成物P<sub>k</sub>、P<sub>m</sub>、P<sub>n</sub>、P<sub>q</sub>の各々90gを100mlのガラス瓶に入れ、B型粘度型を用いて25°Cにおける粘度の測定を行った。粘度の測定結果、及び、重合体の取り扱い性(特に取り扱い易い○、取り扱い易い：○、取り扱い難い：×とした。)を表2に示す。

【0113】

【表2】

重合体組成物	粘度 [cp]	取り扱い性							
		P <sub>a</sub>	P <sub>b</sub>	P <sub>c</sub>	P <sub>d</sub>	P <sub>e</sub>	P <sub>f</sub>	P <sub>g</sub>	P <sub>h</sub>
P <sub>k</sub>	17000	17000	17000	17000	17000	17000	17000	17000	17000
P <sub>m</sub>	17000	17000	17000	17000	17000	17000	17000	17000	17000
P <sub>n</sub>	17000	17000	17000	17000	17000	17000	17000	17000	17000
P <sub>q</sub>	17000	17000	17000	17000	17000	17000	17000	17000	17000

表2

【0114】(試験例2) 本発明の重合体組成物P<sub>a</sub>～P<sub>j</sub>、及び比較の重合体組成物P<sub>k</sub>、P<sub>m</sub>、P<sub>n</sub>、P<sub>q</sub>の各重合体組成物100部に対し、モジュラス調整剤、

空気硬化性化合物、チキソ性付与剤を添加して混合した後、さらに充填剤、可塑剤、接着性付与剤、光硬化性化合物、老化防止剤を添加して均一に混合し、これを主剤とした。他方、2-エチルヘキサンスズとラウリルアミンを重量比で3対1の割合で混合・反応した硬化触媒及び可塑剤、充填剤を混合し、これを硬化剤とした。各添加剤の種類及び量は表3に示した通りである。

【0115】上記主剤及び硬化剤を混合して得られた組成物を、23°Cで50%の湿度下において、巾25mm、長さ100mm、厚み3mmのアルミニウム板に、接着面積25mm×25mm、厚み0.2mm程度とな

るよう塗布し、30秒後、もう1片のアルミニウム板を互い違いに重ね合わせて密着させ、同条件で7日間養生後、5mm/分の引張速度にて引張剪断接着強さ（単位：kg/cm<sup>2</sup>）を測定した。

【0116】同じ組成物をJIS A5758に準拠し、被着体にアルミニウム板を用いてH型試験体を作製\*

\*した。標準状態で14日間、さらに30°Cで14日間養生した後、引張試験を行い、最大伸度（単位：%）を測定した。結果を表3に示す。

【0117】

【表3】

表3

配合 (主剤)	重合体組成物 モジュラス調整 N 1 N 2 N 3 N 4 N 5 N 6 N 7 N 8 N 9 N 10 N 11 N 12 N 13 N 14 N 15 N 16 N 17 N 18 N 19 N 20 N 21 N 22 N 23 N 24 N 25 N 26 N 27 N 28 N 29 N 30 N 31 N 32 N 33 N 34 N 35 N 36 N 37 N 38 N 39 N 40 N 41 N 42 N 43 N 44 N 45 N 46 N 47 N 48 N 49 N 50 N 51 N 52 N 53 N 54 N 55 N 56 N 57 N 58 N 59 N 60 N 61 N 62 N 63 N 64 N 65 N 66 N 67 N 68 N 69 N 70 N 71 N 72 N 73 N 74 N 75 N 76 N 77 N 78 N 79 N 80 N 81 N 82 N 83 N 84 N 85 N 86 N 87 N 88 N 89 N 90 N 91 N 92 N 93 N 94 N 95 N 96 N 97 N 98 N 99 N 100 N 101 N 102 N 103 N 104 N 105 N 106 N 107 N 108 N 109 N 110 N 111 N 112 N 113 N 114 N 115 N 116 N 117 N 118 N 119 N 120 N 121 N 122 N 123 N 124 N 125 N 126 N 127 N 128 N 129 N 130 N 131 N 132 N 133 N 134 N 135 N 136 N 137 N 138 N 139 N 140 N 141 N 142 N 143 N 144 N 145 N 146 N 147 N 148 N 149 N 150 N 151 N 152 N 153 N 154 N 155 N 156 N 157 N 158 N 159 N 160 N 161 N 162 N 163 N 164 N 165 N 166 N 167 N 168 N 169 N 170 N 171 N 172 N 173 N 174 N 175 N 176 N 177 N 178 N 179 N 180 N 181 N 182 N 183 N 184 N 185 N 186 N 187 N 188 N 189 N 190 N 191 N 192 N 193 N 194 N 195 N 196 N 197 N 198 N 199 N 200 N 201 N 202 N 203 N 204 N 205 N 206 N 207 N 208 N 209 N 210 N 211 N 212 N 213 N 214 N 215 N 216 N 217 N 218 N 219 N 220 N 221 N 222 N 223 N 224 N 225 N 226 N 227 N 228 N 229 N 230 N 231 N 232 N 233 N 234 N 235 N 236 N 237 N 238 N 239 N 240 N 241 N 242 N 243 N 244 N 245 N 246 N 247 N 248 N 249 N 250 N 251 N 252 N 253 N 254 N 255 N 256 N 257 N 258 N 259 N 260 N 261 N 262 N 263 N 264 N 265 N 266 N 267 N 268 N 269 N 270 N 271 N 272 N 273 N 274 N 275 N 276 N 277 N 278 N 279 N 280 N 281 N 282 N 283 N 284 N 285 N 286 N 287 N 288 N 289 N 290 N 291 N 292 N 293 N 294 N 295 N 296 N 297 N 298 N 299 N 300 N 301 N 302 N 303 N 304 N 305 N 306 N 307 N 308 N 309 N 310 N 311 N 312 N 313 N 314 N 315 N 316 N 317 N 318 N 319 N 320 N 321 N 322 N 323 N 324 N 325 N 326 N 327 N 328 N 329 N 330 N 331 N 332 N 333 N 334 N 335 N 336 N 337 N 338 N 339 N 340 N 341 N 342 N 343 N 344 N 345 N 346 N 347 N 348 N 349 N 350 N 351 N 352 N 353 N 354 N 355 N 356 N 357 N 358 N 359 N 360 N 361 N 362 N 363 N 364 N 365 N 366 N 367 N 368 N 369 N 370 N 371 N 372 N 373 N 374 N 375 N 376 N 377 N 378 N 379 N 380 N 381 N 382 N 383 N 384 N 385 N 386 N 387 N 388 N 389 N 390 N 391 N 392 N 393 N 394 N 395 N 396 N 397 N 398 N 399 N 400 N 401 N 402 N 403 N 404 N 405 N 406 N 407 N 408 N 409 N 410 N 411 N 412 N 413 N 414 N 415 N 416 N 417 N 418 N 419 N 420 N 421 N 422 N 423 N 424 N 425 N 426 N 427 N 428 N 429 N 430 N 431 N 432 N 433 N 434 N 435 N 436 N 437 N 438 N 439 N 440 N 441 N 442 N 443 N 444 N 445 N 446 N 447 N 448 N 449 N 450 N 451 N 452 N 453 N 454 N 455 N 456 N 457 N 458 N 459 N 460 N 461 N 462 N 463 N 464 N 465 N 466 N 467 N 468 N 469 N 470 N 471 N 472 N 473 N 474 N 475 N 476 N 477 N 478 N 479 N 480 N 481 N 482 N 483 N 484 N 485 N 486 N 487 N 488 N 489 N 490 N 491 N 492 N 493 N 494 N 495 N 496 N 497 N 498 N 499 N 500 N 501 N 502 N 503 N 504 N 505 N 506 N 507 N 508 N 509 N 510 N 511 N 512 N 513 N 514 N 515 N 516 N 517 N 518 N 519 N 520 N 521 N 522 N 523 N 524 N 525 N 526 N 527 N 528 N 529 N 530 N 531 N 532 N 533 N 534 N 535 N 536 N 537 N 538 N 539 N 540 N 541 N 542 N 543 N 544 N 545 N 546 N 547 N 548 N 549 N 550 N 551 N 552 N 553 N 554 N 555 N 556 N 557 N 558 N 559 N 550 N 551 N 552 N 553 N 554 N 555 N 556 N 557 N 558 N 559 N 560 N 561 N 562 N 563 N 564 N 565 N 566 N 567 N 568 N 569 N 570 N 571 N 572 N 573 N 574 N 575 N 576 N 577 N 578 N 579 N 580 N 581 N 582 N 583 N 584 N 585 N 586 N 587 N 588 N 589 N 590 N 591 N 592 N 593 N 594 N 595 N 596 N 597 N 598 N 599 N 600 N 601 N 602 N 603 N 604 N 605 N 606 N 607 N 608 N 609 N 610 N 611 N 612 N 613 N 614 N 615 N 616 N 617 N 618 N 619 N 620 N 621 N 622 N 623 N 624 N 625 N 626 N 627 N 628 N 629 N 630 N 631 N 632 N 633 N 634 N 635 N 636 N 637 N 638 N 639 N 640 N 641 N 642 N 643 N 644 N 645 N 646 N 647 N 648 N 649 N 650 N 651 N 652 N 653 N 654 N 655 N 656 N 657 N 658 N 659 N 660 N 661 N 662 N 663 N 664 N 665 N 666 N 667 N 668 N 669 N 670 N 671 N 672 N 673 N 674 N 675 N 676 N 677 N 678 N 679 N 680 N 681 N 682 N 683 N 684 N 685 N 686 N 687 N 688 N 689 N 690 N 691 N 692 N 693 N 694 N 695 N 696 N 697 N 698 N 699 N 700 N 701 N 702 N 703 N 704 N 705 N 706 N 707 N 708 N 709 N 710 N 711 N 712 N 713 N 714 N 715 N 716 N 717 N 718 N 719 N 720 N 721 N 722 N 723 N 724 N 725 N 726 N 727 N 728 N 729 N 730 N 731 N 732 N 733 N 734 N 735 N 736 N 737 N 738 N 739 N 740 N 741 N 742 N 743 N 744 N 745 N 746 N 747 N 748 N 749 N 750 N 751 N 752 N 753 N 754 N 755 N 756 N 757 N 758 N 759 N 750 N 751 N 752 N 753 N 754 N 755 N 756 N 757 N 758 N 759 N 760 N 761 N 762 N 763 N 764 N 765 N 766 N 767 N 768 N 769 N 770 N 771 N 772 N 773 N 774 N 775 N 776 N 777 N 778 N 779 N 770 N 771 N 772 N 773 N 774 N 775 N 776 N 777 N 778 N 779 N 780 N 781 N 782 N 783 N 784 N 785 N 786 N 787 N 788 N 789 N 790 N 791 N 792 N 793 N 794 N 795 N 796 N 797 N 798 N 799 N 800 N 801 N 802 N 803 N 804 N 805 N 806 N 807 N 808 N 809 N 8010 N 8011 N 8012 N 8013 N 8014 N 8015 N 8016 N 8017 N 8018 N 8019 N 8020 N 8021 N 8022 N 8023 N 8024 N 8025 N 8026 N 8027 N 8028 N 8029 N 8030 N 8031 N 8032 N 8033 N 8034 N 8035 N 8036 N 8037 N 8038 N 8039 N 8040 N 8041 N 8042 N 8043 N 8044 N 8045 N 8046 N 8047 N 8048 N 8049 N 8050 N 8051 N 8052 N 8053 N 8054 N 8055 N 8056 N 8057 N 8058 N 8059 N 8060 N 8061 N 8062 N 8063 N 8064 N 8065 N 8066 N 8067 N 8068 N 8069 N 8070 N 8071 N 8072 N 8073 N 8074 N 8075 N 8076 N 8077 N 8078 N 8079 N 8080 N 8081 N 8082 N 8083 N 8084 N 8085 N 8086 N 8087 N 8088 N 8089 N 8090 N 8091 N 8092 N 8093 N 8094 N 8095 N 8096 N 8097 N 8098 N 8099 N 80100 N 80101 N 80102 N 80103 N 80104 N 80105 N 80106 N 80107 N 80108 N 80109 N 80110 N 80111 N 80112 N 80113 N 80114 N 80115 N 80116 N 80117 N 80118 N 80119 N 80120 N 80121 N 80122 N 80123 N 80124 N 80125 N 80126 N 80127 N 80128 N 80129 N 80130 N 80131 N 80132 N 80133 N 80134 N 80135 N 80136 N 80137 N 80138 N 80139 N 80140 N 80141 N 80142 N 80143 N 80144 N 80145 N 80146 N 80147 N 80148 N 80149 N 80150 N 80151 N 80152 N 80153 N 80154 N 80155 N 80156 N 80157 N 80158 N 80159 N 80160 N 80161 N 80162 N 80163 N 80164 N 80165 N 80166 N 80167 N 80168 N 80169 N 80170 N 80171 N 80172 N 80173 N 80174 N 80175 N 80176 N 80177 N 80178 N 80179 N 80180 N 80181 N 80182 N 80183 N 80184 N 80185 N 80186 N 80187 N 80188 N 80189 N 80190 N 80191 N 80192 N 80193 N 80194 N 80195 N 80196 N 80197 N 80198 N 80199 N 80200 N 80201 N 80202 N 80203 N 80204 N 80205 N 80206 N 80207 N 80208 N 80209 N 80210 N 80211 N 80212 N 80213 N 80214 N 80215 N 80216 N 80217 N 80218 N 80219 N 80220 N 80221 N 80222 N 80223 N 80224 N 80225 N 80226 N 80227 N 80228 N 80229 N 80230 N 80231 N 80232 N 80233 N 80234 N 80235 N 80236 N 80237 N 80238 N 80239 N 80240 N 80241 N 80242 N 80243 N 80244 N 80245 N 80246 N 80247 N 80248 N 80249 N 80250 N 80251 N 80252 N 80253 N 80254 N 80255 N 80256 N 80257 N 80258 N 80259 N 80260 N 80261 N 80262 N 80263 N 80264 N 80265 N 80266 N 80267 N 80268 N 80269 N 80270 N 80271 N 80272 N 80273 N 80274 N 80275 N 80276 N 80277 N 80278 N 80279 N 80280 N 80281 N 80282 N 80283 N 80284 N 80285 N 80286 N 80287 N 80288 N 80289 N 80290 N 80291 N 80292 N 80293 N 80294 N 80295 N 80296 N 80297 N 80298 N 80299 N 80300 N 80301 N 80302 N 80303 N 80304 N 80305 N 80306 N 80307 N 80308 N 80309 N 80310 N 80311 N 80312 N 80313 N 80314 N 80315 N 80316 N 80317 N 80318 N 80319 N 80320 N 80321 N 80322 N 80323 N 80324 N 80325 N 80326 N 80327 N 80328 N 80329 N 80330 N 80331 N 80332 N 80333 N 80334 N 80335 N 80336 N 80337 N 80338 N 80339 N 80340 N 80341 N 80342 N 80343 N 80344 N 80345 N 80346 N 80347 N 80348 N 80349 N 80350 N 80351 N 80352 N 80353 N 80354 N 80355 N 80356 N 80357 N 80358 N 80359 N 80360 N 80361 N 80362 N 80363 N 80364 N 80365 N 80366 N 80367 N 80368 N 80369 N 80370 N 80371 N 80372 N 80373 N 80374 N 80375 N 80376 N 80377 N 80378 N 80379 N 80380 N 80381 N 80382 N 80383 N 80384 N 80385 N 80386 N 80387 N 80388 N 80389 N 80390 N 80391 N 80392 N 80393 N 80394 N 80395 N 80396 N 80397 N 80398 N 80399 N 803100 N 803101 N 803102 N 803103 N 803104 N 803105 N 803106 N 803107 N 803108 N 803109 N 803110 N 803111 N 803112 N 803113 N 803114 N 803115 N 803116 N 803117 N 803118 N 803119 N 803120 N 803121 N 803122 N 803123 N 803124 N 803125 N 803126 N 803127 N 803128 N 803129 N 803130 N 803131 N 803132 N 803133 N 803134 N 803135 N 803136 N 803137 N 803138 N 803139 N 803140 N 803141 N 803142 N 803143 N 803144 N 803145 N 803146 N 803147 N 803148 N 803149 N 803150 N 803151 N 803152 N 803153 N 803154 N 803155 N 803156 N 803157 N 803158 N 803159 N 803160 N 803161 N 803162 N 803163 N 803164 N 803165 N 803166 N 803167 N 803168 N 803169 N 803170 N 803171 N 803172 N 803173 N 803174 N 803175 N 803176 N 803177 N 803178 N 803179 N 803180 N 803181 N 803182 N 803183 N 803184 N 803185 N 803186 N 803187 N 803188 N 803189 N 803190 N 803191 N 803192 N 803193 N 803194 N 803195 N 803196 N 803197 N 803198 N 803199 N 803200 N 803201 N 803202 N 803203 N 803204 N 803205 N 803206 N 803207 N 803208 N 803209 N 803210 N 803211 N 803212 N 803213 N 803214 N 803215 N 803216 N 803217 N 803218 N 803219 N 803220 N 803221 N 803222 N 803223 N 803224 N 803225 N 803226 N 803227 N 803228 N 803229 N 803230 N 803231 N 803232 N 803233 N 803234 N 803235 N 803236 N 803237 N 803238 N 803239 N 803240 N 803241 N 803242 N 803243 N 803244 N 803245 N 803246 N 803247 N 803248 N 803249 N 803250 N 803251 N 803252 N 803253 N 803254 N 803255 N 803256 N 803257 N 803258 N 803259 N 803260 N 803261 N 803262 N 803263<br

グライフウェザーメーターにて曝露試験を行い、500 \* られない、×：クラックが認められるとした。

時間及び1000時間後の表面状態を観察した。結果を [0120]

表4に示す。尚、耐候性の評価は、○：クラックが認め \* [表4]

配合	重合体組成物	実施例												比較例		
		P a	P b	P c	P d	P e	P f	P g	P h	P i	P j	P k	P m	P n	P q	
充填剤	ネオライト S P - T * 6 ホワイト S B * 7	75 75	75 75	75 75	75 75	75 75	75 75	75 75	75 75	75 75	75 75	75 75	75 75	75 75	75 75	75 75
	中空体 1 * 8 中空体 2 * 9 中空体 3 * 10 中空体 4 * 11	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1
可塑剤	D O P * 12 L 1 L 2	40 40 40	40 40 40	40 40 40	40 40 40	40 40 40	40 40 40	40 40 40	40 40 40	40 40 40	40 40 40	40 40 40	40 40 40	40 40 40	40 40 40	
チキン性付与剤	ディスパロン # 6500 * 22	3 3	3 3	3 3	3 3	3 3	3 3	3 3	3 3	3 3	3 3	3 3	3 3	3 3	3 3	
接着性付与剤	Q 1 * 23 Q 2 * 24 Q 3 * 25	1 1 1	1 1 1	1 1 1	1 1 1	1 1 1	2 2 2	2 2 2	1 1 1	1 1 1	1 1 1	1 1 1	1 1 1	1 1 1	1 1 1	
貯蔵安定剤	V T M S 26 T E 9 * 27	3 3	3 3	3 3	3 3	3 3	3 3	3 3	3 3	3 3	3 3	3 3	3 3	3 3	3 3	
防錆安定剤																
老化防止剤	デカステラ 62 * 10 デカステラ 63 * 17 チミジン 32 * 18 チルガノクス 1010 * 19	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	0.5 0.5 0.5 0.5	1 1 1 1								
硬化触媒	A C * 28 M 1 M 2 N 3 * 29 D B T D L * 30	1 1 1 1 1	1 1 1 1 1	1 1 1 1 1	1 1 1 1 1	1 1 1 1 1	0.5 0.5 0.5 0.5 0.5	1 1 1 1 1								
試験結果	耐候性 500hr 1000hr	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○		

\* 6 横貫状カルシウム（竹原化工塗料（株））  
\* 7 横貫状カルシウム（白石カルシウム工業（株））  
\* 8 CEL-STAR ST-39（東邦工業）  
\* 9 ユーカーフェノリックマイクロペルボルーンズ B10-0930（ユニオンカーバイド）  
\* 10 ユーフォトマイクロスフェアーハイブリッド HPL-100CA（松本油脂製薬）  
\* 11 マツモトマイクロスフェアーハイブリッド HPL-80CA（松本油脂製薬）  
\* 12 フタル酸ソチカルボン酸（塗料本化成）  
\* 13 フタル酸アミド（塗料本化成）  
\* 14 ニトロアミノエチル）-3-アミノプロピルメチルメチカルボン酸（塗料本化成）  
\* 15 ニトロアミノエチル）-3-アミノプロピルメチカルボン酸（塗料本化成）  
\* 16 ニトロアミノエチル）-3-アミノエチル）-3-アミノカルボン酸（塗料本化成）  
\* 17 ニトロアミノエチル）-3-アミノエチル）-3-アミノカルボン酸（塗料本化成）  
\* 18 ベンゾンカルボン酸（塗料本化成）  
\* 19 ヒンダーフォーム（スルタルチ・ケミカルズ株式会社）  
\* 20 ヒンダーフォーム（スルタルチ・ケミカルズ株式会社）  
\* 21 ヒンダーフォーム（スルタルチ・ケミカルズ株式会社）  
\* 22 ヒンダーフォーム（スルタルチ・ケミカルズ株式会社）  
\* 23 ヒンダーフォーム（スルタルチ・ケミカルズ株式会社）  
\* 24 ヒンダーフォーム（スルタルチ・ケミカルズ株式会社）  
\* 25 ヒンダーフォーム（スルタルチ・ケミカルズ株式会社）

[0121]（試験例4）本発明の重合体組成物P a～P j、及び比較の重合体組成物P k、P m、P n、P qの各重合体組成物100部に対し、老化防止剤、チキン性付与剤を混合分散したものに、予め加熱乾燥により水分を除去した充填剤及び顔料を添加し混合し、さらに溶剤及び貯蔵安定剤を添加して混合した。さらに接着性付与剤、硬化触媒を添加して混合・脱泡した後、空気中の湿分の進入を遮ることのできるシーリング材用カートリッジに充填して、組成物を得た。各添加剤の種類及び量

は表5に示した通りである。

[0122]得られた組成物をカートリッジから押し出して、円筒形（直径4cm）のカップの中に、4cmの厚みになるように流し込み、20°Cで65%湿度の雰囲気に6時間放置した。その後、J I S K 2 5 3 0に準拠した針入度計を用い、アスファルト用1.25gの針を使用して表面から深さ方向への硬化の様子を鉛直方向上方から下方への5秒間の針の針入度（単位：cm）として測定した。針入度が大きい方が表面からの硬化が進

んでいないことを表している。結果を表5に示す。

【0123】

\*【表5】

\*

表5

配合	重合体組成物	実施例												比較例	
		P a	P b	P c	P d	P e	P f	P g	P h	P i	P j	P k	P l	P m	P n
充填剤	ネオライド <sup>1</sup> トSP-T <sup>16</sup> ホワイトン <sup>1</sup> SB <sup>17</sup>	50 30 1	60 30 1	50 30 1	50 30 1	20 80 1	20 80 1	50 30 1	50 30 1						
溶剤	ハイゾール <sup>1</sup> S2	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
チキン性付与剤	ディスパロン <sup>1</sup> 6500 <sup>18</sup>	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
接着性付与剤	Q <sup>1</sup> *23 Q <sup>2</sup> *24 Q <sup>3</sup> *25 エビコート828 <sup>16</sup>	3 1 1	3 1 1	3 1 1	3 1 1	5 5 1	5 5 1	1 1 5	1 1 1	1 1 1	1 1 1	1 1 1	1 1 1	1 1 1	1 1 1
耐候安定剤	VTMS <sup>1</sup> *26 TES <sup>1</sup> *27	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
老化防止剤	アデカスタブLA62416 アデカスタブLA63117 チヌン <sup>18</sup> チルガノックス <sup>10</sup> 10 <sup>19</sup>	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	1 1 1 1	0.5 0.5 1 1	1 1 1 1								
硬化触媒	A C <sup>1</sup> *28 M <sup>1</sup> M <sup>2</sup> M <sup>3</sup> *29 DBTDL <sup>1</sup> *30	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
試験結果 針入度 [cn]	0.3	0.6	1.0	0.4	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6	0.6	0.3	0.6	2.5	1.5
*40 雷質改質カルシウム(竹原化学工業(株)) *41 雷質改質カルシウム(竹石カルシウム工業(株)) *42 CEL-STAR ST-39(東海工業) *43 ユーカーフェノリックマイクロバーナンズ B10-0920(ユニオンカーバイド) *44 ユーカーフェノリックマイクロフェニル <sup>1</sup> MFL-100CA(松井油脂(株)) *45 ユーモモトマイクロスフェアー MFL-100CA(松井油脂(株)) *46 酸化チタン(石原産業) *47 酸化チタニア(日本石油化学) *48 脂肪酸(日本水素化成) *49 (2-アミノ)プロピルトリメチルタキシラン *50 (2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメチルタキシラン *51 (2-アミノエチル)-2-アミノロイロキシプロピルトリメチルタキシラン *52 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *53 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *54 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *55 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *56 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *57 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *58 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *59 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *60 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *61 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *62 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *63 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *64 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *65 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *66 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *67 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *68 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *69 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *70 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *71 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *72 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *73 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *74 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *75 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *76 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *77 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *78 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *79 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *80 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *81 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *82 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *83 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *84 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *85 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *86 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *87 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *88 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *89 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *90 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *91 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *92 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *93 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *94 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *95 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *96 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *97 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *98 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *99 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *100 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *101 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *102 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *103 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *104 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *105 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *106 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *107 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *108 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *109 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *110 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *111 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *112 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *113 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *114 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *115 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *116 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *117 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *118 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *119 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *120 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *121 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *122 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *123 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *124 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン *125 (2-アミノエチル)-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルタキシラン															

【0124】表2の結果から、末端にトリメトキシシリル基を有するポリブロビレンオキシドとして、3-メルカブトブロビルトリメトキシシリランから得られた本発明の(B)成分である重合体を用いた組成物の取り扱い性が良好であるのに対し、マーイソシアネートプロビルトリメトキシシリランから得られた(B)成分以外の重合体を用いた組成物は取り扱い難いことが分かる。

【0125】また、表3の結果から、本発明の(C)成分を含有することで、接着強さが改善されることが分か

る。また、表4の結果からは、本発明の(C)成分を含有することで、耐候性が改善されることがわかる。これは(C)成分として、アクリル酸アルキルエステルやメタクリル酸アルキルエステル(本発明の(H)成分)を含む重合性单量体の重合により得られたものを用いた場合に、特に顕著である。

【0126】また、表3の結果から、本発明の(A)成分を含有することで、硬化体の伸び特性が改善されることが、表5の結果からは、本発明の(B)成分を含有す

ることで硬化速度が飛躍的に速くなることがわかる。これら(A)成分及び(B)成分の割合を調整することで、硬化特性及び硬化体の伸び特性を自由に調整することが可能となっている(実施例P a～P c)。

【0127】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、\*

\*工業的に容易に取り扱い可能なシラン化合物を原料として得られる加水分解性ケイ素基を有する重合体を用い、低粘度で取り扱い性に優れ、かつ、接着性及び機械強度や耐候性等の硬化後の硬化体物性に優れ、その上、硬化速度が広い範囲で調整可能な硬化性組成物を得ることができる。

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4H017 AA03 AB15 AB17 AC01 AC05

AC19

4J002 AA01X CH05W

4J005 AA02 BB02 BB04 BD08